

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-233611

(43)Date of publication of application : 28.08.2001

(51)Int.Cl.

C01B 33/193
// C09C 1/28

(21)Application number : 2000-048277

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.02.2000

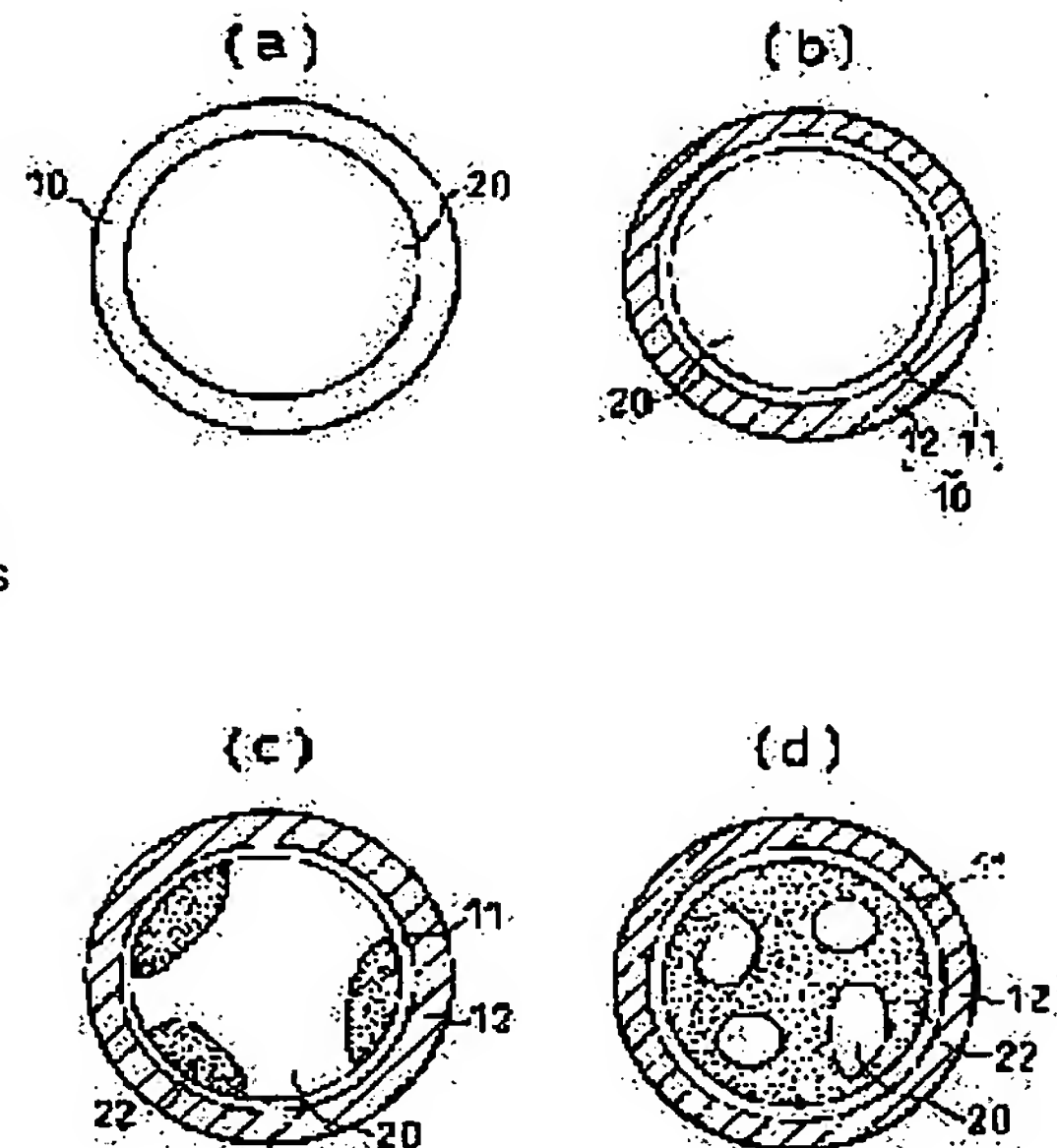
(72)Inventor : NISHIDA HIROYASU
NAKAI MITSURU
HIYOUHAKU YUJI
KOMATSU MICHIO

(54) SILICA-BASED MICROPARTICLE, METHOD FOR PRODUCING DISPERSION WITH THE SAME, AND BASE MATERIAL WITH COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide silica-based microparticles of low refractive index, and to provide a base material with a coating film excellent in adhesion to resin or the like and antireflectivity.

SOLUTION: This silica-based microparticle is such that, as shown in the figure 1 (a), there is a hollow 20 inside a shell 10 consisting of a silica-based inorganic oxide; wherein the shell 10 may be either porous, or such as to seal up the hollow 20 with the micropores closed, and, as shown in the figure 1 (b), is preferably a silica-based multiple coating layer composed of a 1st silica coating layer 11 and a 2nd coating layer 12.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the hollow where mean particle diameter is the silica system particle which is 5nm – 300nm, and it comes to form a cavity in the interior of a coat this particle has pore -- the silica system particle characterized by it being spherical and coming to include the solvent and/or gas at the time of this particle preparation in this cavity.

[Claim 2] The silica system particle according to claim 1 to which the precursor matter for forming said cavity comes to remain in this cavity.

[Claim 3] The silica system particle according to claim 1 or 2 which is in the range whose thickness of said coat is 1nm – 50nm, and is in the range of $1/50 - 1/5$ of mean particle diameter.

[Claim 4] The silica system particle according to claim 1 to 3 which said coat becomes from two or more enveloping layers.

[Claim 5] The silica system particle according to claim 1 to 4 by which said pore is blockaded and said coat comes to seal said cavity.

[Claim 6] The manufacture approach of the silica system particle dispersion liquid which consist of the following process (a) – a process (c).

The water solution of silicate and/or acid silicic acid liquid, and an alkali soluble inorganic compound water solution (a) A with a pH of ten or more alkali water solution Or it adds simultaneously in a with a pH of ten or more which the seed particle child distributed if needed alkali water solution. a silica -- SiO₂ expressing -- inorganic compounds other than a silica -- MOX The mole ratio MOX when expressing / SiO₂ The source of a silica is added to said nuclear particle dispersion liquid. the process (b) which prepares the nuclear particle dispersion liquid in the range of 0.3 to 1.0 -- The process which removes some or all of an element that adds an acid to the (Process c) aforementioned dispersion liquid which form the 1st silica enveloping layer in a nuclear particle, and constitutes said nuclear particle [claim 7] The manufacture approach of silica system particle dispersion liquid according to claim 6 of the concentration of the nuclear particle in nuclear particle dispersion liquid converting said clearance into an oxide, and performing it in 0.1 – 50% of the weight of the range.

[Claim 8] The manufacture approach of the silica system particle dispersion liquid according to claim 6 or 7 which add an alkali water solution, and the organosilicon compound expressed with a chemical formula (1) and/or its partial hydrolysate to the particle dispersion liquid obtained at the process (c) according to claim 6, and form the 2nd silica enveloping layer in them at this particle.

$R_n SiX_{(4-n)} \dots (1)$

However, [unsubstituted [of the R:carbon numbers 1–10] or a permutation hydrocarbon group, the alkoxy group of the X:carbon numbers 1–4, a silanol group, a halogen or hydrogen, the integer of n:0–3]

[Claim 9] The manufacture approach of the silica system particle dispersion liquid which carry out hydrothermal processing of the particle dispersion liquid obtained by claim 8 at 50–350 degrees C.

[Claim 10] The manufacture approach of the silica system particle dispersion liquid heat-treated

at 400-1200 degrees C under atmospheric pressure or reduced pressure after drying the particle dispersion liquid obtained by claim 8 or claim 9.

[Claim 11] The base material with which it comes to form a coat including the silica system particle obtained by the silica system particle according to claim 1 to 5 or the manufacture approach according to claim 6 to 10, and the matrix for coat formation on a base material front face with other independent or coats.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the base material with which the manufacture approach of the hollow ball-like silica system particle which has a cavity inside a coat, and its silica system particle dispersion liquid, and the coat containing said silica system particle were formed on the base material front face.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the hollow silica particle whose particle size is about 0.1-300 micrometers is well-known (JP,6-330606,A, JP,7-013137,A). Moreover, according to the ** table No. 500113 [2000 to] official report, the method of manufacturing the empty capsid which consists of dense silica shell is well-known by settling active silica from a silicic acid alkali-metal water solution on the core which consists of ingredients other than a silica, and removing this ingredient, without making silica shell destroy. Furthermore, the periphery section is husks, a core is hollow, the outside of husks is precise and they are well-known according to JP,11-029318,A. [of the spherical silica particle of the micron size whose inside is a core shell structure with *** concentration dip structure] Moreover, this invention person etc. has proposed previously that the multiple oxide particle of a low refractive index is obtained by covering the front face of a porous inorganic oxide particle with a silica etc. thoroughly (JP,7-133105,A).

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention obtains a spherical silica system particle in the hollow which has a cavity inside a coat by developing invention indicated to said JP,7-133105,A, and using a porous multiple oxide particle as a nuclear particle for the purpose of obtaining the silica system particle of a low refractive index. Moreover, this invention aims at offering the base material with a coat which the coat containing this silica system particle is formed on the surface of a base material, is a low refractive index, and was excellent in the manufacture approach of the dispersion liquid of a silica system particle spherical in said hollow, and the list at adhesion with resin etc., reinforcement, acid-resisting ability, etc. As a refractive index of a silica system particle, 0.1% thru/or 0.2% or more of improvement is concretely aimed at as a value of the reflection factor of a beam of light with a wavelength of 550nm about a base material with a coat aiming at 0.01 thru/or 0.02 or more improvements.

[0004]

[Means for Solving the Problem] the hollow where the silica system particle of this invention is a silica system particle whose mean particle diameter is 5nm - 300nm, and it comes to form a cavity in the interior of a coat this particle has pore -- it is spherical and is characterized by coming to include the solvent and/or gas at the time of this particle preparation in this cavity. It is desirable that the precursor matter for forming said cavity comes to remain in this cavity. It is desirable that it is in the range whose thickness of said coat is 1nm - 50nm, and is in the range of $1/50 - 1/5$ of mean particle diameter. It is desirable that said coat consists of two or more enveloping layers. It is desirable that said pore is blockaded and said coat comes to seal said cavity.

[0005] The manufacture approach of the silica system particle dispersion liquid of this invention consists of the following process (a) – a process (c).

The water solution of silicate and/or acid silicic acid liquid, and an alkali soluble inorganic compound water solution (a) A with a pH of ten or more alkali water solution Or it adds simultaneously in a with a pH of ten or more which the seed particle child distributed if needed alkali water solution. a silica -- SiO₂ expressing -- inorganic compounds other than a silica -- MOX The mole ratio MOX when expressing / SiO₂ The source of a silica is added to said nuclear particle dispersion liquid. the process (b) which prepares the nuclear particle dispersion liquid in the range of 0.3 to 1.0 -- The process which removes some or all of an element that adds an acid to the (Process c) aforementioned dispersion liquid which form the 1st silica enveloping layer in a nuclear particle, and constitutes said nuclear particle [0006] As for said clearance, it is desirable for the concentration of the nuclear particle in nuclear particle dispersion liquid to convert into an oxide, and to carry out in 0.1 – 50% of the weight of the range. It is desirable to add an alkali water solution, and the organosilicon compound expressed with a chemical formula (1) and/or its partial hydrolysate to the particle dispersion liquid obtained at said process (c), and to form the 2nd silica enveloping layer in them at this particle.

$R_n SiX (4-n) \dots (1)$

However, [unsubstituted [of the R:carbon numbers 1–10] or a permutation hydrocarbon group, the alkoxy group of the X:carbon numbers 1–4, a silanol group, a halogen or hydrogen, the integer of n:0–3]

It is desirable to carry out hydrothermal processing of said obtained particle dispersion liquid at 50–350 degrees C. After drying said obtained particle dispersion liquid, it is desirable under atmospheric pressure or reduced pressure to heat-treat at 400–1200 degrees C.

[0007] It comes to be formed on a base material front face with other coats with a coat including said one of silica system particles, and the matrix for coat formation independent [the base material with a coat of this invention] or.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the suitable operation gestalt of this invention is explained.

1. The silica system particle of silica system particle this invention has the cavity 20 inside [which consists of a silica system inorganic oxide] the coat (shell) 10, as shown in drawing 1 (a). With a silica system inorganic oxide, ** silica monolayer, the monolayer of the multiple oxide which consists of inorganic oxides other than ** silica and a silica, and the double layer of a ** aforementioned ** layer and ** layer are included. You may have pore, it is blockaded by the actuation which this pore mentions [porosity] later, and a coat 10 may seal a cavity 20. As shown in drawing 1 (b), as for a coat 10, it is desirable that they are two or more silica system enveloping layers which consist of the 1st silica enveloping layer 11 and the 2nd silica enveloping layer 12. By forming the 2nd silica enveloping layer 12, the micropore of a coat 10 is made to blockade, eburnation of the coat 10 can be carried out, or the particle which sealed the internal cavity 20 by the coat 10 can be further obtained now.

[0009] As for especially the thickness of the 1st silica enveloping layer, it is desirable to consider as the range of 5–20nm 1–50nm. In case a part of constituent of a spherical nuclear particle mentioned later is removed, it becomes difficult to hold particle shape, and the thickness of the 1st silica enveloping layer stops easily being able to obtain a spherical particle in less than 1nm. Moreover, in case the 2nd silica enveloping layer is formed, the partial hydrolysate of an organosilicon compound etc. may go into the pore of this nuclear particle, and clearance of a nuclear particle constituent may become difficult. On the other hand, clearance of the component from which the thickness of the 1st silica enveloping layer constitutes the nuclear particle in degree process exceeding 50nm when thick becomes difficult. Moreover, the rate of the cavity in a spherical particle may decrease and falling [of a refractive index] may become inadequate. Furthermore, as for the thickness of a coat 10, it is desirable that it is in the range of $1 / 50 - 1 / 5$ of the mean particle diameter mentioned later. This is because pore of the 1st silica enveloping layer cannot become large too much by the repetitive actuation, or it is destroyed and it becomes impossible to hold the shape of a ball of a nuclear particle, when

dissolution clearance by the acid is performed to a particle with large particle diameter and the thin thickness of a coat, in case a part of constituent of a nuclear particle is removed. When carrying out eburnation of the coat 10 especially, the range of 20–49nm is [that what is necessary is just to make it sum total thickness with the 1st silica enveloping layer 11 serve as said range which is 1–50nm] suitable for the thickness of the 2nd silica enveloping layer.

[0010] The gas which permeates at the time of the solvent used when preparing this silica system particle in a cavity 20, and/or desiccation exists. Moreover, the precursor matter 22 for forming in a cavity 20 the cavity which carries out a postscript may remain. As the precursor matter 22 is shown in drawing 1 (c), and it adheres to a coat 10, it may remain slightly and it is shown in drawing 1 (d), most in a cavity 20 may be occupied. Here, it is the porosity matter which remains after removing a part of the constituent from the nuclear particle for forming the 1st silica enveloping layer in the precursor matter 22. The multiple oxide particle of the porosity which consists of inorganic oxides other than a silica and a silica is used for a nuclear particle. as an inorganic oxide -- aluminum $2O_3$, B-2 O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Ce $2O_3$, P_2O_5 , Sb $2O_3$, MoO_3 , ZnO_2 , and WO_3 etc. -- one sort or two sorts or more can be mentioned. as two or more sorts of inorganic oxides -- TiO_2 -aluminum $2O_3$ and TiO_2 - ZrO_2 etc. -- it can illustrate. In addition, said solvent or gas exists also in the pore of this porosity matter. The tapetum lucidum which the volume of a cavity 20 will increase if the amount of clearances of the constituent at this time increases, a spherical particle with a low refractive index is obtained, and blends this spherical particle and is obtained is excellent in a low refractive index at acid resistibility ability.

[0011] The mean particle diameter of the spherical particle of this invention is in the range of 5–300nm. In less than 5nm, it is because the volume rate of the coat 10 in a spherical particle increases and the rate of the volume of a cavity 20 falls, and mean particle diameter is because transparency, such as a paint film which it is hard coming to obtain the dispersion liquid stabilized when another side and mean particle diameter exceeded 300nm, and contains this particle, tends to fall. The range of the desirable mean particle diameter of a silica system spherical particle is 10–200nm. In addition, it can ask for the above-mentioned mean particle diameter by dynamic light scattering.

[0012] 2. The manufacture approach of the silica system particle dispersion liquid concerning manufacture approach this invention of particle dispersion liquid consists of said process (a) – (c). Hereafter, sequential explanation is given.

(a) As preparation silicate of nuclear particle dispersion liquid, one sort or two sorts or more of silicate chosen from alkali-metal silicate, ammonium silicate, and the silicate of an organic base is used preferably. As alkali-metal silicate, a specific silicate (water glass) and a potassium silicate can mention amines, such as quarternary ammonium salt, such as a tetraethylammonium salt, monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine, as an organic base, and the alkaline solution which added ammonia, the 4th class ammonium hydroxide, the amine compound, etc. in silicic acid liquid is also contained in the silicate of ammonium, or the silicate of an organic base. As acid silicic acid liquid, by processing a silicic acid alkali water solution with cation exchange resin etc., the silicic acid liquid which removes alkali and is obtained can be used, and it is pH two to pH 4 SiO_2 especially. About 7 or less % of the weight of acid silicic acid liquid has desirable concentration. as the raw material of an inorganic oxide -- alkali -- it is desirable to use a meltable inorganic compound, the alkali-metal salt of the oxo acid of said metal carried out or a nonmetal or an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, and quarternary ammonium salt can be mentioned, and, more specifically, a sodium aluminate, sodium tetraborate, carbonic acid zirconyl ammonium, potassium antimonate, potassium stannate, sodium aluminosilicate, sodium molybdate, cerium-nitrate ammonium, sodium phosphate, etc. are suitable.

[0013] In order to prepare nuclear particle dispersion liquid, beforehand, the alkali water solution of said inorganic compound is prepared according to an individual, or the mixed water solution is prepared, and according to the compound rate of inorganic oxides other than the silica aiming at this water solution, and a silica, it adds gradually, stirring in a with a pH of ten or more alkali water solution. The addition rate of a silica raw material and an inorganic compound added in an alkali water solution is a silica component SiO_2 It expresses and is MOX about inorganic compounds other than a silica. The mole ratio MOX when expressing / SiO_2 It is desirable to

make it 0.3 to 1.0 and become the range of 0.35 to 0.85 especially. MOX / SiO₂ The above mentioned cavernous volume does not become sufficiently large less than by 0.3, but they are another side, MOX / SiO₂. If 1.0 is exceeded, the rate of the cavernous volume in the hollow particle which it becomes difficult to obtain a spherical nuclear particle, consequently is obtained will fall. A mole ratio MOX / SiO₂ If it is in the range of 0.3 to 1.0, the structure of a nuclear particle will mainly turn into structure with which elements other than silicon and silicon intervened, and combined oxygen by turns. That is, in case the structure which the oxygen atom combined with four joint hands of a silicon atom, and elements M other than a silica combined with this oxygen atom generates mostly and elements M other than a silica are removed at the below-mentioned process (c), it can be made to accompany to Element M and a silicon atom can also be removed as a silicic acid monomer or oligomer.

[0014] In case nuclear particle dispersion liquid are prepared by the manufacture approach of this invention, it is also possible to use a seed particle child's dispersion liquid as a start raw material. As a seed particle child, in this case, SiO₂, aluminum 2O₃, and TiO₂, ZrO₂ and SnO₂ And CeO₂ etc. -- inorganic oxides or these multiple oxides -- for example, SiO₂-aluminum 2O₃, TiO₂-aluminum 2O₃, TiO₂-ZrO₂, SiO₂-TiO₂, and SiO₂-TiO₂-aluminum 2O₃ etc. -- a particle is used and these sols can usually be used. Such a seed particle child's dispersion liquid can be conventionally prepared by the well-known approach. For example, an acid or alkali can be added to mixture or a metal alkoxide of the metal salt corresponding to the above-mentioned inorganic oxide, and a metal salt etc., and it can hydrolyze to it, and can obtain by riping if needed. It adds like the approach of adding the water solution of said compound in the above-mentioned alkali water solution in the seed particle child dispersion liquid adjusted to these ten or more pH, stirring. In this case, he does not perform pH control of dispersion liquid, either, but leaves it to the result. Thus, if a nuclear particle is grown up by using a seed particle child as a seed, particle-size control of a growth particle is easy, and that to which grain size was equal can be obtained. Let the addition rate of the silica raw material and inorganic oxide which are added in seed particle child dispersion liquid be the same range as the case where it adds in the above mentioned alkali water solution. The above-mentioned silica raw material and the above-mentioned inorganic oxide raw material have high solubility by the alkali side. However, if both are mixed in pH field where this solubility is high, it grows up to be a colloidal particle, or the solubility of oxo acid ion, such as silicate ion and ulmin acid ion, will fall, these composites will deposit, it will deposit on a seed particle child, and particle growth will take place. Therefore, on the occasion of a deposit of a colloidal particle and growth, pH control like a conventional method is not necessarily required.

[0015] On the occasion of preparation of the above-mentioned nuclear particle dispersion liquid, the hydrolyzate of the organosilicon compound shown in said chemical formula (1) as a silica raw material may be added in an alkali water solution. As this organosilicon compound, concretely A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, Tetra-isopropoxysilane, methyl trimetoxysilane, dimethyldimethoxysilane, Phenyltrimethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, methyl triethoxysilane, Dimethyl diethoxysilane, phenyltriethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, Isobutyl trimethoxysilane, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, A vinyl tris (beta methoxyethoxy) silane, 3 and 3, 3-trifluoropropyl trimetoxysilane, Methyl - 3, 3, and 3-trifluoro propyl dimethoxysilane, beta-(3, 4 epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, gamma-glycide KISHITORI propyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxypropylmethyldietoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-methacryloxypropylmethyldiethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, A trimethyl silanol, methyltrichlorosilane, methyl dichlorosilane, Dimethyldichlorosilane, trimethylchlorosilane, phenyl trichlorosilane, diphenyl dichlorosilane, vinyl trichlorosilan, a trimethyl BUROMO silane, diethylsilane, etc. are mentioned. Since the compound of 1-3 is lacking in a hydrophilic property, when n hydrolyzes beforehand with the above-mentioned organosilicon compound, it is desirable

to enable it to mix to homogeneity at the system of reaction. The well-known approach is employable as hydrolysis as a method of hydrolyzing these organosilicon compounds. When basic things, such as a hydroxide of alkali metal, and aqueous ammonia, an amine, are used as a hydrolysis catalyst, these basic catalysts can be removed after hydrolysis and it can also use by making it an acidic solution. Moreover, when hydrolyzate is prepared using acid catalysts, such as an organic acid and an inorganic acid, it is desirable after hydrolysis to remove an acid catalyst according to the ion exchange etc. In addition, as for the hydrolyzate of the obtained organosilicon compound, it is desirable to use it with the gestalt of a water solution. A water solution means the condition of it being become cloudy by hydrolyzate as gel and having transparency here.

[0016] (b) Especially the silicic acid liquid obtained by carrying out dealkalization of the alkali-metal salt (water glass) of a silica as a silica raw material in which the 1st silica enveloping layer carries out formation addition is desirable. When the ratio of water [as opposed to water independence or an organic solvent in the dispersion medium of a nuclear particle] is high, the coat processing with silicic acid liquid is also possible. When using silicic acid liquid, specified quantity addition of the silicic acid liquid is carried out into dispersion liquid, alkali is added simultaneously and a nuclear particle front face is made to carry out the deposition of the silicic acid liquid. Furthermore, the organosilicon compound of hydrolysis nature can also be used as a silica raw material. As an organosilicon compound of hydrolysis nature, it is general formula $R_n Si(OR')_{4-n}$. The alkoxysilane expressed with hydrocarbon groups, such as R, an R':alkyl group, an aryl group, a vinyl group, and an acrylic radical, $n=0$, and [1, 2 or 3] can be used, and tetra-alkoxysilane, such as a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, and tetra-isopropoxysilane, is desirable especially. [however,]

[0017] As the addition approach, these alkoxysilane, pure water, and the solution that added a small amount of alkali or acid as a catalyst to the mixed solution of alcohol are added to said nuclear particle dispersion liquid, and the front face of this nuclear particle is made to carry out the deposition of the silicic acid polymerization object which hydrolyzed and generated alkoxysilane. At this time, alkoxysilane, alcohol, and a catalyst may be simultaneously added in dispersion liquid. Ammonia, the hydroxide of alkali metal, and amines can be used as an alkali catalyst. Moreover, as an acid catalyst, various kinds of inorganic acids and organic acids can be used. In addition, it is also possible to use together alkoxysilane and said silicic acid liquid, and to perform coat processing. moreover, the alkali which could use together inorganic compounds other than the source of a silica, and could also carry out coat processing if needed and which was used for said preparation of a nuclear particle carried out -- a meltable inorganic compound can be used. In addition, let the addition of a silica raw material and the inorganic compound added if needed be sufficient amount to form the enveloping layer of the above mentioned thickness. The 1st silica enveloping layer needs to consider as the porosity thing which has much pores.

[0018] (c) The hollow spherical particle which has a cavity inside the 1st enveloping layer as a coat can be manufactured by removing some or all of an element that constitutes this nuclear particle from the nuclear particle covered with the 1st enveloping layer of the formation above of a cavity. In order to remove some or all of an element that constitutes a nuclear particle, by adding a mineral acid and an organic acid to these nuclear particle dispersion liquid, dissolution clearance can be carried out or the approach of contacting to cation exchange resin and carrying out ion-exchange clearance can be illustrated. Although the concentration of the nuclear particle in the nuclear particle dispersion liquid at this time changes also with processing temperature, it is desirable that it converts into an oxide and there is 0.1 - 50 % of the weight in 0.5 - 25% of the weight of the range especially. At less than 0.1 % of the weight, processing effectiveness is bad because of low concentration at the same time the dissolution of the silica in the 1st silica enveloping layer may occur. Moreover, if the concentration of a nuclear particle exceeds 50 % of the weight, it will be hard coming to remove the amount of requests of the element which constitutes a nuclear particle by the small count. This is because the amount which it deposits in a particle promptly even if a silica monomer etc. arises, since the solubility of a silica is low, consequently a silica accompanies to other elements to being removable as it dissolved by

addition of an acid, and is removed reduces elements other than a silica and a cavity does not generate them efficiently.

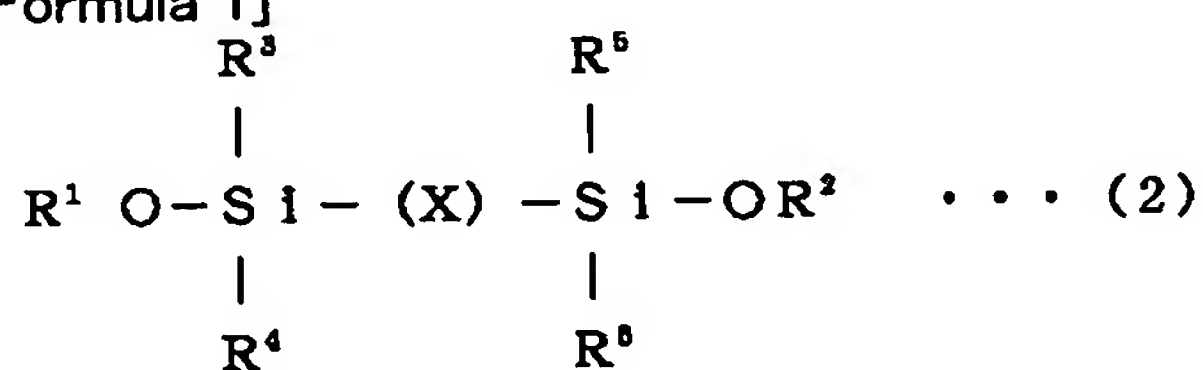
[0019] Clearance of the above-mentioned element is MOX of the silica system particle obtained / SiO₂. It is desirable 0.0001 to 0.2 and to carry out until it is especially set to 0.0001 to 0.1. The dispersion liquid which removed the element can be washed by the well-known washing approaches, such as an ultrafiltration. In this case, if an ultrafiltration is carried out after removing the parts of the alkali-metal ion in dispersion liquid, alkaline-earth-metal ion, ammonium ion, etc. beforehand, the sol which the particle with high distributed stability distributed will be obtained. In addition, an organic solvent distribution sol can be obtained by permuting with an organic solvent if needed. Thus, the coat was constituted by the porosity 1st silica layer and the solvent and/or the gas contained the silica system particle distributed in the obtained distributed sol in the internal cavity. Moreover, in not removing a nuclear particle thoroughly, the porous matter remains in a cavity. Therefore, the hollow particle obtained serves as a low refractive index, the coat formed using this hollow particle serves as a low refractive index, and the coat excellent in acid resistibility ability is obtained.

[0020] 2-1. A coat can manufacture the hollow spherical silica system particle dispersion liquid which consist of two or more enveloping layers by adding the formation process of the 2nd silica enveloping layer further after the (c) process of the manufacture approach of the manufacture approach aforementioned particle dispersion liquid of particle dispersion liquid that a coat consists of two or more enveloping layers. The thing same as an organosilicon compound shown in said chemical formula (1) in this process as the organosilicon compound shown at the (b) process can be used. In a chemical formula (1), when using the organosilicon compound of $n=0$, it can use as it is, but when using the organosilicon compound of $n=1-3$, it is desirable to use the same thing as the partial hydrolysate of the organosilicon compound used at said process (a). By forming the 2nd silica enveloping layer, the thickness of a coat 10 can be adjusted and it becomes possible to set thickness of a coat 10 to 1-50nm eventually. Moreover, since the above clearance processes are not performed after forming the 2nd silica enveloping layer, an enveloping layer has only micropore and the eburnation by reduction or dissipation of the pore of an enveloping layer becomes easy by the hydrothermal processing or heating down stream processing mentioned later.

[0021] Moreover, when using the organosilicon compound of $n=1-3$ for formation of the 2nd silica enveloping layer, the dispersibility to an organic solvent is good and can obtain silica system particle dispersion liquid with high compatibility with resin. For this reason, although surface treatment can be carried out and it can use by a silane coupling agent etc., since it excels in the dispersibility to an organic solvent, compatibility with resin, etc., such processing is not needed specially. Moreover, since the enveloping layer containing F atom is formed when using a fluorine-containing organosilicon compound for formation of the 2nd silica enveloping layer, while the particle obtained serves as a low refractive index more, the dispersibility to an organic solvent is good and can obtain silica system particle dispersion liquid with high compatibility with resin. As such a fluorine-containing organosilicon compound, they are 3, 3, and 3-trifluoropropyl trimethoxysilane and methyl. - 3, 3, and 3-trifluoro propyl dimethoxysilane, heptadeca fluoro DESHIRU methyl dimethoxysilane, a heptadeca fluoro DESHIRUTORIKUROROSHI silane, heptadecafluorodecyl trimethoxysilane, trifluoropropyl trimethoxysilane, trideca fluoro octyl trimethoxysilane, the compound expressed with a chemical formula (2) as following [-ized 1] are mentioned.

[0022]

[Formula 1]



(Among a formula, even if R1 and R2 are mutually the same, they may differ from each other, and they show an alkyl group, an alkyl halide radical, an aryl group, an alkyl aryl radical, an arylated alkyl radical, an alkenyl radical, a hydrogen atom, or a halogen atom.) R3 -R6 You may differ, even if mutually the same, and an alkoxy group, an alkyl group, an alkyl halide radical, an aryl group, an alkyl aryl radical, an arylated alkyl radical, an alkenyl radical, a hydrogen atom, or a halogen atom is shown. X shows $-(\text{calcium Hb Fc})-$ and is a. The integer and b whose number is even [two or more] c It considers as the integer which are even [zero or more].

[0023] For example, $3 (\text{CH}_3 \text{ O}) \text{ SiC}_2 \text{ H}_4 \text{ C}_6 \text{ F}_{12} \text{ C}_2 \text{ H}_4 \text{ Si}_3 (\text{CH}_3 \text{ O})$ The methoxysilane expressed is one of the compounds expressed with the above-mentioned chemical formula (2). Thus, except for the point that the hollow particle distributed in the obtained dispersion liquid is constituted by the porosity coat 1st silica layer and the 2nd silica layer, the same hollow spherical particle as said 2. is obtained.

[0024] 2-2. By carrying out hydrothermal processing of the particle dispersion liquid obtained by manufacture approach aforementioned 2-1. of the particle dispersion liquid to which eburnation of the coat was carried out further, a coat can obtain the hollow spherical silica system particle dispersion liquid by which eburnation was carried out. That is, an alkali water solution is added to the particle dispersion liquid in which the 2nd silica enveloping layer was formed, if needed, and it adjusts and heat-treats in the range of pH 8-13 preferably to them. The heat-treatment temperature at this time has the range of about 50-350 degrees C, especially the desirable range of 100-300 degrees C. By this hydrothermal processing, the pore of an enveloping layer can be decreased or vanished and the matter of a solvent and/or a gas, and also porosity will remain in the internal cavity of a coat where eburnation of the silica system particle was carried out. In addition, on the occasion of heat-treatment, the concentration of the particle dispersion liquid obtained at the process (c) can be diluted beforehand, or it can condense and process. Moreover, finally the dispersion liquid which carried out hydrothermal processing may be washed like said process (c).

[0025] 2-3. Particle Dispersion Liquid Obtained by Manufacture Approach Aforementioned 2-1. of Particle Dispersion Liquid Which Sealed Cavity by Coat, After drying, that by which the cavity is not thoroughly sealed by the coat among the particle dispersion liquid obtained by 2-2. or by heat-treating under atmospheric pressure or reduced pressure at 400-1200 degrees C (temperature of $1/3$ of the melting point of a silica - under the melting point) The hollow spherical silica system particle which sealed the cavity by the coat can be obtained. If heat-treatment temperature cannot blockade pore of an enveloping layer thoroughly at less than 400 degrees C but heat-treatment temperature exceeds 1200 degrees C on the other hand, a silica system particle may be unable to weld mutually or may be unable to hold the shape of a ball. Thus, since a solvent does not exist in a cavity, the obtained silica system particle is difficult for obtaining dispersion liquid in the usual solvent. However, since the interior consists only of a gas or a gas, and porosity matter, the refractive index of a particle is very low, the coat obtained using this particle is a low refractive index, and the base material with a coat is excellent in acid resistibility ability. Furthermore, the film which carried out the laminating of this particle has the outstanding adiabatic efficiency, and this particle is useful also as a heat insulator.

[0026] 4. Explain a base material with a coat, then the base material with a coat concerning this invention. The base material concerned Plastic sheets, such as glass, a polycarbonate, acrylic resin, and PET, TAC, Base materials, such as a plastic film, a plastic lens, and a plastics panel, A coat is formed in the front face of base materials, such as a cathode-ray tube, a fluorescent display, and a liquid crystal display panel. Although it changes with said applications, a coat is independent or is formed combining a protective coat, the rebound ace court film, the flattening film, the high refractive-index film, an insulator layer, the conductive resin film, the conductive metal particle film, the conductive-metallic-oxide particle film, the other primer film used if needed on the base material. In addition, when combining and using, the coat of this invention does not necessarily need to be formed in the outermost front face. Such a coat applies to a base material the coating liquid mentioned later by the well-known approaches, such as a dip method, a spray method, the spinner method, and the roll coat method, and it can dry, and it can calcinate and obtain it if needed further.

[0027] The above-mentioned coating liquid is mixed liquor of the above mentioned dispersion liquid (sol) and the above mentioned matrix for coat formation, and an organic solvent may be mixed by the need. The matrix for coat formation means the component which can form a coat on the surface of a base material. It can choose from the resin which suits conditions, such as adhesion with a base material, and a degree of hardness, coating nature, and can use. For example, polyester resin, acrylic resin which are used from the former, Urethane resin, vinyl chloride resin, an epoxy resin, melamine resin, a fluoro resin, Silicon resin, butyral resin, phenol resin, vinyl acetate resin, Hydrolysis nature organosilicon compounds, such as paint resin, such as a copolymer of these resin and a denaturation object, or said alkoxysilane, etc. are mentioned to the mixture of ultraviolet-rays hardening resin, electron ray hardening resin, emulsion resin, water soluble resin, hydrophilic resin, and these resin, and a pan.

[0028] In using paint resin as a matrix, after, being able to use the organic solvent distribution sol which permuted the water as a dispersion medium of said sol with organic solvents, such as alcohol, and the hollow particle which contains said organic radical preferably for example, and processing said particle by the well-known coupling agent if needed, the organic solvent distribution sol and paint resin which the organic solvent was made to distribute can be diluted with a suitable organic solvent, and it can consider as coating liquid. In this case, when the molecular weight or the particle diameter of paint resin is small, it is desirable to use the silica system particle dispersion liquid (or silica system particle) described that paint resin does not enter in the cavity of a silica system particle by said 2-2. or 2-3. On the other hand, in order to carry out evaporation scattering of the solvent in a cavity at the time of coat formation and to discover the low refractive-index effectiveness more since paint resin does not enter in the cavity of a hollow particle when the molecular weight or the particle diameter of paint resin is large, it is desirable to use the silica system particle dispersion liquid stated by said 2. or 2-1.

[0029] On the other hand, when using a hydrolysis nature organosilicon compound as a matrix, by adding the acid or alkali as water and a catalyst to the mixed liquor of alkoxysilane and alcohol, the partial hydrolysate of alkoxysilane can be obtained, said sol can be mixed to this, and it can dilute with an organic solvent if needed, and can consider as coating liquid. Although it does not enter in the cavity of the silica system particle stated by said 2. or 2-1. when using a hydrolysis nature organosilicon compound as a matrix, and the molecular weight or the particle diameter of hydrolyzate is large, the reinforcement of the coat obtained or adhesion with a base material may fall, and, for this reason, hydrolyzate with molecular weight or particle diameter small as a matrix is used. In this case, it is desirable to use the silica system particle dispersion liquid (or silica system particle) usually stated by said 2-2. or 2-3.

[0030] The weight rate of the silica system particle in coating liquid and a matrix has the desirable range of a silica system particle / matrix = 1 / 99 - 9 / 1. When a weight ratio exceeds 9 / 1, while the reinforcement of a coat is insufficient and practicability is missing, the addition effectiveness of the silica system particle concerned does not show up less than in 1 / 99. Although the refractive index of the coat formed in the front face of the above-mentioned base material changes also with mixed ratios, such as a silica system particle and a matrix component, and refractive indexes of a matrix to be used, it turns into 1.20 to 1.42, and a low refractive index. In addition, the refractive indexes of the silica system particle of this invention itself were 1.20-1.38. By the silica system particle stated by 2. of this invention, or 2-1., this Although a dispersion medium enters in a cavity, while a dispersion medium ***** and becoming an opening at the time of coat desiccation It is because a coat has micropore, and the thickness of a coat is controlled by the above-mentioned range, so the pore of a coat is intercepted and the cavity inside a silica system particle is held, after coat formation components, such as resin, stop at a coat and resin hardens. Moreover, by the silica system particle stated by 2-2. of this invention, or 2-3., it is because eburnation of the coat is carried out, the solvent and/or gas of a low refractive index are filled up with or sealed in the cavity, so a matrix component does not enter in a cavity.

[0031] Furthermore, in the above-mentioned base material with a coat, forming the coat containing the silica system particle of said this invention, after a refractive index forms 1.60 or more coats (henceforth a medium coat) in a base material front face, when the refractive index

of a base material is 1.60 or less is recommended. If the refractive index of a medium coat is 1.60 or more, the base material with a coat the difference with the refractive index of the coat containing the silica system particle of said this invention excelled [base material] in acid resistibility ability greatly will be obtained. Mixed ratios, such as a class of metallic-oxide particle, a metallic oxide, resin, etc. to be used, and the refractive index of resin to be used can adjust the refractive index of a medium coat. The coating liquid for coat formation of a medium coat is mixed liquor of a metallic-oxide particle and the matrix for coat formation, and an organic solvent is mixed by the need. The same thing as the coat which contains the silica system particle of said this invention as a matrix for coat formation can be used, and the base material with a coat excellent in the adhesion between both coats is obtained by using the same matrix for coat formation.

[0032]

[Example] The example shown below explains this invention still more concretely.

[0033] [Example 1]

The preparation mean particle diameter of 5nm of a silica system particle (P-1), and SiO₂ Pure water [of 20 % of the weight of concentration / silica sol 100g and 1900g of pure water] mixture was warmed at 80 degrees C. pH of this reaction mother liquor -- 10.5 -- it is -- this mother liquor -- SiO₂ ***** -- 9000g of 1.17% of the weight of specific silicate water solutions, and aluminum 2O₃ ***** -- 9000g of 0.83% of the weight of sodium-aluminate water solutions was added simultaneously. In the meantime, the temperature of reaction mixture was held at 80 degrees C. pH of reaction mixture rose to 12.5 immediately after addition, and hardly changed after that. Reaction mixture is cooled to a room temperature after addition termination, it washes by ultrafiltration membrane, and they are SiO₂ and aluminum 2O₃ of 20 % of the weight of solid content concentration. Nuclear particle dispersion liquid were prepared. (Process (a))

The dispersion liquid of the nuclear particle which added 3,000g (SiO₂ 3.5 % of the weight of concentration) of silicic acid liquid obtained by carrying out dealkalization of the specific silicate water solution with cation exchange resin, and formed the 1st silica enveloping layer were obtained having added 1,700g of pure water to 500g of these nuclear particle dispersion liquid, having warmed at 98 degrees C, and holding this temperature. (Process (b))

Subsequently, 1,125g of pure water was added to 500g of dispersion liquid of the nuclear particle in which the 1st silica enveloping layer which washed by ultrafiltration membrane and became 13 % of the weight of solid content concentration was formed, and concentrated hydrochloric acid (35.5%) was dropped further, it was referred to as pH1.0, and dealumination processing was performed. Subsequently, the aluminum salt which dissolved by ultrafiltration membrane was separated adding hydrochloric-acid water-solution 10L and pure-water 5L of pH3, subsequently the solvent was permuted by ethanol using ultrafiltration membrane, and the dispersion liquid of the silica system particle (P-1) in which the 1st silica enveloping layer of 20 % of the weight of solid content concentration was formed were prepared. (Process (c))

The thickness of the 1st silica enveloping layer of this silica system particle (P-1), mean particle diameter, MO_x / SiO₂ (mole ratio), and a refractive index are shown in a table 1. Here, mean particle diameter is measured by dynamic light scattering, and a refractive index is CARGILL as standard refraction liquid. It measured by the following approaches using SeriesA of make, and AA.

[0034] The measuring method (1) multiple-oxide dispersion liquid of the refractive index of a particle are taken to an evaporator, and a dispersion medium is evaporated.

(2) Dry this at 120 degrees C and consider as powder.

(3) A refractive index trickles known standard refraction liquid on a 2 or 3-drop glass plate, and mixes the above-mentioned powder to this.

(4) The above (3) is operated with various standard refraction liquid, and let the refractive index of standard refraction liquid when mixed liquor becomes transparence be the refractive index of a particle.

[0035] The dispersion liquid of the manufacture silica system particle (P-1) of a base material with tapetum lucidum (A-1) were permuted by ultrafiltration membrane, and the water of through and a dispersion medium was permuted by ethanol. 47g of 1/1 (weight ratio) mixed solvents of

this ethanol sol (5 % of the weight of solid content concentration) 50g, 3g (HITAROIDO 1007, Hitachi Chemical Co., Ltd. make) of acrylic resin and isopropanol, and n-butanol was fully mixed, and coating liquid was prepared. Applied this coating liquid to the PET film by the bar coating-machine method, it was made to dry for 1 minute at 80 degrees C, and the base material with tapetum lucidum (A-1) whose thickness of tapetum lucidum is 100nm was obtained. The reflection factor of a beam of light with the total light transmission of this base material with tapetum lucidum (A-1), a Hayes, and a wavelength of 550nm and the refractive index of a coat are shown in a table 2. Total light transmission and Hayes were measured by the hazemeter (Suga Test Instruments Co., Ltd. make), and the reflection factor was measured with the spectrophotometer (Jasco Corp., Ubest-55), respectively. Moreover, the refractive index of a coat was measured by the ellipsometer (the product made from ULVAC, EMS-1). In addition, the reflection factor of the beam of light 90.7% and whose Hayes total light transmission is 2.0% and the wavelength of 550nm of the non-applied PET film was 7.0%.

[0036] Moreover, 11 parallel blemishes were attached to the front face of a base material with tapetum lucidum (A-1) at intervals of 1mm of every direction with the knife, 100 grids were made, the cellophane tape was pasted up on this, and subsequently, when a cellophane tape was exfoliated, adhesion was evaluated by classifying into the following three-stages the number of the grids which a coat does not exfoliate but remain. A result is shown in a table 2.

Several 90 or more of a residual grid : Several 85-89 of O residual grid: Several 84 or less of O residual grid : ** [0037] A small amount of hydrochloric acid was added to manufacture ethyl silicate (SiO₂ 28 % of the weight of concentration) 20g of a base material with tapetum lucidum (B-1), ethanol 45g, and the mixed solution of 5.33g of pure water, and the matrix containing the partial hydrolysate of ethyl silicate was acquired. To this matrix, ethanol sol (18 % of the weight of solid content concentration) 16.7g which carried out the solvent permutation of the dispersion liquid of a silica system particle (P-1) with ethanol was mixed, and coating liquid was prepared to it. After applying this coating liquid to the front face of a transparence glass plate by the spinner method on 500rpm and the conditions for 10 seconds, it heat-treated for 30 minutes at 160 degrees C, and the base material with tapetum lucidum (B-1) whose thickness of tapetum lucidum is 200nm was obtained. The reflection factor of a beam of light with the total light transmission of this base material with tapetum lucidum (B-1), a Hayes, and a wavelength of 550nm and the refractive index of a coat are shown in a table 3. In addition, the reflection factor of the beam of light 92.0% and whose Hayes total light transmission is 0.7% and the wavelength of 550nm of the non-applied glass substrate was 4.0%.

[0038] [Example 2]

It is made to be the same as that of preparation of the silica system particle (P-1) of the preparation example 1 of a silica system particle (P-2). Process (a) After obtaining the nuclear particle dispersion liquid which passed and formed the 1st silica enveloping layer (process (b)), 1,125g of pure water was added to 500g of nuclear particle dispersion liquid in which the 1st silica enveloping layer which washed by ultrafiltration membrane and became 13 % of the weight of solid content concentration was formed, and concentrated hydrochloric acid (35.5%) was dropped further, it was referred to as pH1.0, and dealuminization processing was performed. Subsequently, SiO₂ and aluminum 2O₃ which removed a part of constituent of the nuclear particle which separated the aluminum salt which dissolved by ultrafiltration membrane, adding hydrochloric-acid water-solution 10L and pure-water 5L of pH3, and formed the 1st silica enveloping layer The dispersion liquid of a porosity particle were prepared (process (c)). After warming the 1500g of the above-mentioned porosity particle dispersion liquid, and 500g [of pure water], and ethanol 1,750g and 626g [of 28% aqueous ammonia] mixed liquor at 35 degrees C, ethyl silicate (SiO₂ 28 % of the weight) 104g was added, the front face of the porosity particle in which the 1st silica enveloping layer was formed was covered with the hydrolysis polycondensation object of ethyl silicate, and the 2nd silica enveloping layer was formed. Subsequently, the dispersion liquid of the silica system particle (P-2) of 20 % of the weight of solid content concentration which permuted the solvent by ethanol using ultrafiltration membrane were prepared. When this particle (P-2) was observed with the scanning electron microscope (SEM), many particles were observed like drawing 1 (d).

[0039] A base material with tapetum lucidum (A-2) and (B-2) were obtained instead of the dispersion liquid of the silica system particle (P-1) of a base material with tapetum lucidum (A-2), and the manufacture example 1 of (B-2) like the base material with tapetum lucidum of an example 1 (A-1), and manufacture of (B-1) except having used the dispersion liquid of a silica system particle (P-2).

[0040] [Example 3]

The front face of the porosity particle in which the 1st silica enveloping layer was formed was covered with the hydrolysis polycondensation object of ethyl silicate like preparation of the silica system particle (P-2) of the preparation example 2 of a silica system particle (P-3), and the 2nd silica enveloping layer was formed. Subsequently, after condensing to 5 % of the weight of solid content concentration by the evaporator, aqueous ammonia of 15 % of the weight of concentration was added, and it was referred to as pH10, and with the autoclave, it heat-treated for 2 hours and 180 degrees C of dispersion liquid of the silica system particle (P-3) of 20 % of the weight of solid content concentration which permuted the solvent by ethanol using ultrafiltration membrane were prepared. When this particle (P-3) was observed with the scanning electron microscope (SEM), many particles were observed like drawing 1 (d).

A base material with tapetum lucidum (A-3) and (B-3) were obtained instead of the dispersion liquid of the silica system particle (P-1) of a base material with tapetum lucidum (A-3), and the manufacture example 1 of (B-3) like the base material with tapetum lucidum of an example 1 (A-1), and manufacture of (B-1) except having used the dispersion liquid of a silica system particle (P-3).

[0041] [Example 4]

The dispersion liquid of the silica system particle (P-3) obtained in the preparation example 3 of a silica system particle (P-4) were dried, subsequently it heat-treated at 850 degrees C for 2 hours, and the silica system particle (P-4) was prepared. When this particle (P-4) was observed with the scanning electron microscope (SEM), many particles were observed like drawing 1 (d).

Make ethanol distribute a base material with tapetum lucidum (A-4), and the manufacture silica system particle (P-4) of (B-4), and it considers as the dispersion liquid of the silica system particle (P-4) of 20 % of the weight of solid content concentration. A base material with tapetum lucidum (A-4) and (B-4) were obtained like the base material with tapetum lucidum of an example 1 (A-1), and manufacture of (B-1) except having used this instead of the dispersion liquid of the silica system particle (P-1) of an example 1.

[0042] [Example 5]

process (a) of the preparation example 1 of a silica system particle (P-5) setting -- SiO₂ ***** -- 0.98% of the weight of a specific silicate water solution, and aluminum 2O₃ ***** -- the dispersion liquid of the silica system particle (P-5) of 20 % of the weight of solid content concentration in which the 1st silica enveloping layer and the 2nd silica enveloping layer were formed were prepared like the example 2 except having used 1.02% of the weight of the sodium-aluminate water solution.

A base material with tapetum lucidum (A-5) and (B-5) were obtained instead of the dispersion liquid of the silica system particle (P-1) of a base material with tapetum lucidum (A-5), and the manufacture example 1 of (B-5) like the base material with tapetum lucidum of an example 1 (A-1), and manufacture of (B-1) except having used the dispersion liquid of a silica system particle (P-5).

[0043] [Example 6]

After covering with the hydrolysis polycondensation object of ethyl silicate the front face of the porosity particle in which the 1st silica enveloping layer was formed, like the preparation example 5 of a silica system particle (P-6) and forming the 2nd silica enveloping layer, Condense to 5 % of the weight of solid content concentration by the evaporator, add aqueous ammonia of 15 % of the weight of concentration, and it is referred to as pH10. With the autoclave, it heat-treated for 2 hours and 180 degrees C of dispersion liquid of the silica system particle (P-6) of 20 % of the weight of solid content concentration which permuted the solvent by ethanol using ultrafiltration membrane were prepared.

A base material with tapetum lucidum (A-6) and (B-6) were obtained instead of the dispersion

liquid of the silica system particle (P-1) of a base material with tapetum lucidum (A-6), and the manufacture example 1 of (B-6) like the base material with tapetum lucidum of an example 1 (A-1), and manufacture of (B-1) except having used the dispersion liquid of a silica system particle (P-6).

[0044] [Example 7]

The dispersion liquid of the silica system particle (P-6) obtained in the preparation example 6 of a silica system particle (P-7) were dried, subsequently it heat-treated at 800 degrees C for 2 hours, and the silica system particle (P-7) was prepared.

Make ethanol distribute a base material with tapetum lucidum (A-7), and the manufacture silica system particle (P-7) of (B-7), and it considers as the dispersion liquid of the silica system particle (P-7) of 20 % of the weight of solid content concentration. A base material with tapetum lucidum (A-7) and (B-7) were obtained like the base material with tapetum lucidum of an example 1 (A-1), and manufacture of (B-1) except having used this instead of the dispersion liquid of the silica system particle (P-1) of an example 1.

[0045] [Example 8]

process (a) of the preparation example 1 of a silica system particle (P-8) setting -- SiO₂ ***** -- 0.76% of the weight of a specific silicate water solution, and aluminum 2O₃ ***** -- the dispersion liquid of the silica system particle (P-8) of 20 % of the weight of solid content concentration in which the 1st silica enveloping layer and the 2nd silica enveloping layer were formed were prepared like the example 2 except having used 1.25% of the weight of the sodium-aluminate water solution. When this particle (P-8) was observed with the scanning electron microscope (SEM), many particles were observed like drawing 1 (c).

A base material with tapetum lucidum (A-8) and (B-8) were obtained instead of the dispersion liquid of the silica system particle (P-1) of a base material with tapetum lucidum (A-8), and the manufacture example 1 of (B-8) like the base material with tapetum lucidum of an example 1 (A-1), and manufacture of (B-1) except having used the dispersion liquid of a silica system particle (P-8).

[0046] [Example 9]

The preparation mean particle diameter of 5nm of a silica system particle (P-9), and SiO₂ Pure water [of 20 % of the weight of concentration / silica sol 100g and 1900g of pure water] mixture was warmed at 80 degrees C. pH of this reaction mother liquor -- 10.5 -- it is -- this mother liquor -- SiO₂ ***** -- 9000g of 0.96% of the weight of specific silicate water solutions, and SnO₂ ***** -- 9000g of 1.04% of the weight of potassium stannate water solutions was added simultaneously. In the meantime, the temperature of reaction mixture was held at 80 degrees C. pH of reaction mixture rose to 12.5 immediately after addition, and hardly changed after that. Reaction mixture is cooled to a room temperature after addition termination, it washes by ultrafiltration membrane, and they are SiO₂ of 20 % of the weight of solid content concentration, and SnO₂. Nuclear particle dispersion liquid were prepared. Subsequently, like the example 1, after forming the 1st silica enveloping layer, the dispersion liquid of a silica system particle (P-9) were prepared by performing deSn processing and forming the 2nd silica enveloping layer like an example 2. When this particle (P-9) was observed with the scanning electron microscope (SEM), many particles were observed like drawing 1 (d).

A base material with tapetum lucidum (A-9) and (B-9) were obtained instead of the dispersion liquid of the silica system particle (P-1) of a base material with tapetum lucidum (A-9), and the manufacture example 1 of (B-9) like the base material with tapetum lucidum of an example 1 (A-1), and manufacture of (B-1) except having used the dispersion liquid of a silica system particle (P-9).

[0047] [The example 1 of a comparison]

process (a) of the preparation example 1 of a silica system particle (P-10) setting -- SiO₂ ***** -- 1.5% of the weight of a specific silicate water solution, and aluminum 2O₃ ***** -- except for having used 0.5% of the weight of the sodium-aluminate water solution -- an example 3 -- the same -- carrying out -- hydrothermal processing -- carrying out -- silica system particle (P-10) of 20 % of the weight of solid content concentration Dispersion liquid were prepared.

Base material with tapetum lucidum (B-10) (A-10) (B-10), Instead of the dispersion liquid of the silica system particle (P-1) of the manufacture example 1, it is a silica system particle (P-10). It is a base material with tapetum lucidum (A-10) like the base material with tapetum lucidum of an example 1 (A-1), and manufacture of (B-1) except having used dispersion liquid, It obtained.
[0048] [The example 2 of a comparison]

The preparation mean particle diameter of 5nm of a silica system particle (P-11), and SiO₂ Silica sol 10g and 190g of pure water of 20 % of the weight of concentration were mixed, the reaction mother liquor was prepared, and it warmed at 95 degrees C. pH of this reaction mother liquor -- 10.5 -- it is -- this mother liquor -- SiO₂ ***** -- 24,900g of 1.5% of the weight of specific silicate water solutions, and aluminum 2O₃ ***** -- 36,800g of 0.5% of the weight of sodium-aluminate water solutions was added simultaneously. In the meantime, the temperature of reaction mixture was held at 95 degrees C. pH of reaction mixture rose to 12.5 immediately after addition of a specific silicate and a sodium aluminate, and hardly changed after that. Reaction mixture is cooled to a room temperature after addition termination, it washes by ultrafiltration membrane, and they are SiO₂ and aluminum 2O₃ of 20 % of the weight of solid content concentration. Nuclear particle dispersion liquid were prepared. Subsequently, having extracted 500g of these nuclear particle dispersion liquid, having added 1,700g of pure water, having warmed at 98 degrees C, and holding this temperature, 3,000g (SiO₂ 3.5 % of the weight of concentration) of silicic acid liquid obtained by carrying out dealcalization of the specific silicate water solution with cation exchange resin was added, and the 1st silica enveloping layer was formed in the nuclear particle front face. After having added 1,125g of pure water to 500g of nuclear particle dispersion liquid, having dropped concentrated hydrochloric acid (35.5%) further, after washing the obtained nuclear particle dispersion liquid by ultrafiltration membrane and adjusting them to 13 % of the weight of solid content concentration, being referred to as pH1.0 and performing dealuminization processing, the aluminum salt which dissolved by ultrafiltration membrane was separated adding hydrochloric-acid water-solution 10L and pure-water 5L of pH3, and the porosity particle dispersion liquid in which the 1st silica enveloping layer was formed were prepared. After warming 1500g of porosity particle dispersion liquid in which the above-mentioned 1st silica enveloping layer was formed, and 500g [of pure water], and ethanol 1,750g and 626g [of 28% aqueous ammonia] mixed liquor, at 35 degrees C, ethyl silicate (SiO₂ 28 % of the weight) 104g was added, and the 2nd silica enveloping layer was formed in the front face of the porosity particle in which the 1st silica enveloping layer was formed, by the hydrolysis polycondensation object of ethyl silicate. Subsequently, after condensing to 5 % of the weight of solid content concentration by the evaporator, aqueous ammonia of 15 % of the weight of concentration was added, and it was referred to as pH10, and with the autoclave, it heat-treated for 2 hours and 180 degrees C of dispersion liquid of the silica system particle (P-11) of 20 % of the weight of solid content concentration which permuted the solvent by ethanol using ultrafiltration membrane were prepared.

Base material with tapetum lucidum (B-11) (A-11) (B-11), Instead of the dispersion liquid of the silica system particle (P-1) of the manufacture example 1, it is a silica system particle (P-11). It is a base material with tapetum lucidum (A-11) like the base material with tapetum lucidum of an example 1 (A-1), and manufacture of (B-1) except having used dispersion liquid, It obtained.
[0049] [The example 3 of a comparison]

The preparation mean particle diameter of 5nm of a silica system particle (P-12), and SiO₂ Silica sol 100g and 1900g of pure water of 20 % of the weight of concentration were mixed, the reaction mother liquor was prepared, and it warmed at 95 degrees C. pH of this reaction mother liquor -- 10.5 -- it is -- this mother liquor -- SiO₂ ***** -- 9,000g of 0.69% of the weight of specific silicate water solutions, and aluminum 2O₃ ***** -- 9,000g of 1.92% of the weight of sodium-aluminate water solutions was added simultaneously. In the meantime, the temperature of reaction mixture was held at 95 degrees C. pH of reaction mixture rose to 12.5 immediately after addition of a specific silicate and a sodium aluminate, and hardly changed after that. Reaction mixture was cooled to the room temperature after addition termination, it washed by ultrafiltration membrane, and SiO₂ and aluminum 2 O₃ nuclear-particle dispersion liquid of 20 % of the weight of solid content concentration were prepared. When these nuclear particle dispersion

liquid were observed with the scanning electron microscope (SEM), the cylindrical particle of an alumina system other than the spherical particle of a silica system was intermingled, and many particles were condensed mutually. For this reason, the process after formation of the 1st silica enveloping layer was not carried out.

[0050]

[A table 1]

Nucleus Grain Child Silica enveloping layer Coat Si Li Mosquito System ** Grain Child sign Class Mole ratio The 1st layer The 2nd layer Mole ratio Average Refractive index () [MOX thickness thickness thickness] () [MOX particle diameter] /SiO2 (nm) (nm) (nm) /SiO2 (nm) P-1 aluminum/Si 0.35 2 - 2 0.0021 30 1.31P-2 aluminum/Si 0.35 2 8 10 0.0019 46 1.31P-3 aluminum/Si 0.35 2 8 10 0.0019 46 1.32P-4 aluminum/Si0.35 2 8 10 0.0019 46 1.28P-5 aluminum/Si0.50 35 80.0017 47 1.28P-6 aluminum/Si 0.50 3 5 80.0017 47 1.30P-7 aluminum/Si 0.50 3 5 8 0.0017 47 1.25P-8 aluminum/Si 0.75 4 5 9 0.0012 53 1.25P-9 Sn/Si 0.35 2 8 10 0.0023 44 1.32 P-10 aluminum/Si 0.171 1 2 30.0079630 1.40P-11 aluminum/Si 0.288 3 7 100.0022 96 1.33P-12 aluminum/Si 1.20 - - - - -[0051]

[A table 2]

透明被膜付基材（有機樹脂マトリックス）					
符号	全光線透過率	ヘイズ	反射率	被膜屈折率	密着性
	(%)	(%)	(%)		
A-1	96.0	0.5	0.5	1.34	◎
A-2	95.9	0.6	0.6	1.35	○
A-3	95.8	0.6	0.7	1.35	○
A-4	96.0	0.7	0.4	1.30	○
A-5	96.1	0.7	0.4	1.31	◎
A-6	95.7	0.7	0.6	1.34	○
A-7	96.5	0.8	0.2	1.27	○
A-8	96.7	0.8	0.3	1.26	◎
A-9	95.2	0.8	0.7	1.36	◎
.....					
A-10	94.3	1.8	1.0	1.43	○
A-11	93.7	2.5	0.5	1.37	○
A-12	-	-	-	-	-

[0052]

[A table 3]

透明被膜付基材 (シリコン樹脂マトリックス)

<u>符号</u>	<u>全光線</u> <u>透過率</u>	<u>ヘイズ</u>	<u>反射率</u>	<u>被膜</u> <u>屈折率</u>
	(%)	(%)	(%)	
B-1	96.4	0.2	0.5	1.32
B-2	96.2	0.4	0.5	1.32
B-3	96.2	0.4	0.6	1.34
B-4	96.5	0.5	0.3	1.27
B-5	96.7	0.3	0.3	1.29
B-6	96.0	0.3	0.4	1.32
B-7	97.0	0.7	0.3	1.24
B-8	97.1	0.4	0.2	1.24
B-9	96.2	0.4	0.7	1.35
.				
B-10	94.8	0.7	0.8	1.41
B-11	94.0	1.2	0.7	1.36
B-12	—	—	—	—

[0053]

[Effect of the Invention] According to this invention, the silica system particle of a low refractive index can be obtained dramatically. Moreover, the base material with a coat of this invention is a low refractive index, and is excellent in adhesion with resin etc., reinforcement, acid-resisting ability, etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view of the silica system particle of this invention.

[Description of Notations]

10 Coat

11 1st Silica Enveloping Layer

12 2nd Silica Enveloping Layer

20 Cavity

22 Precursor Matter

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

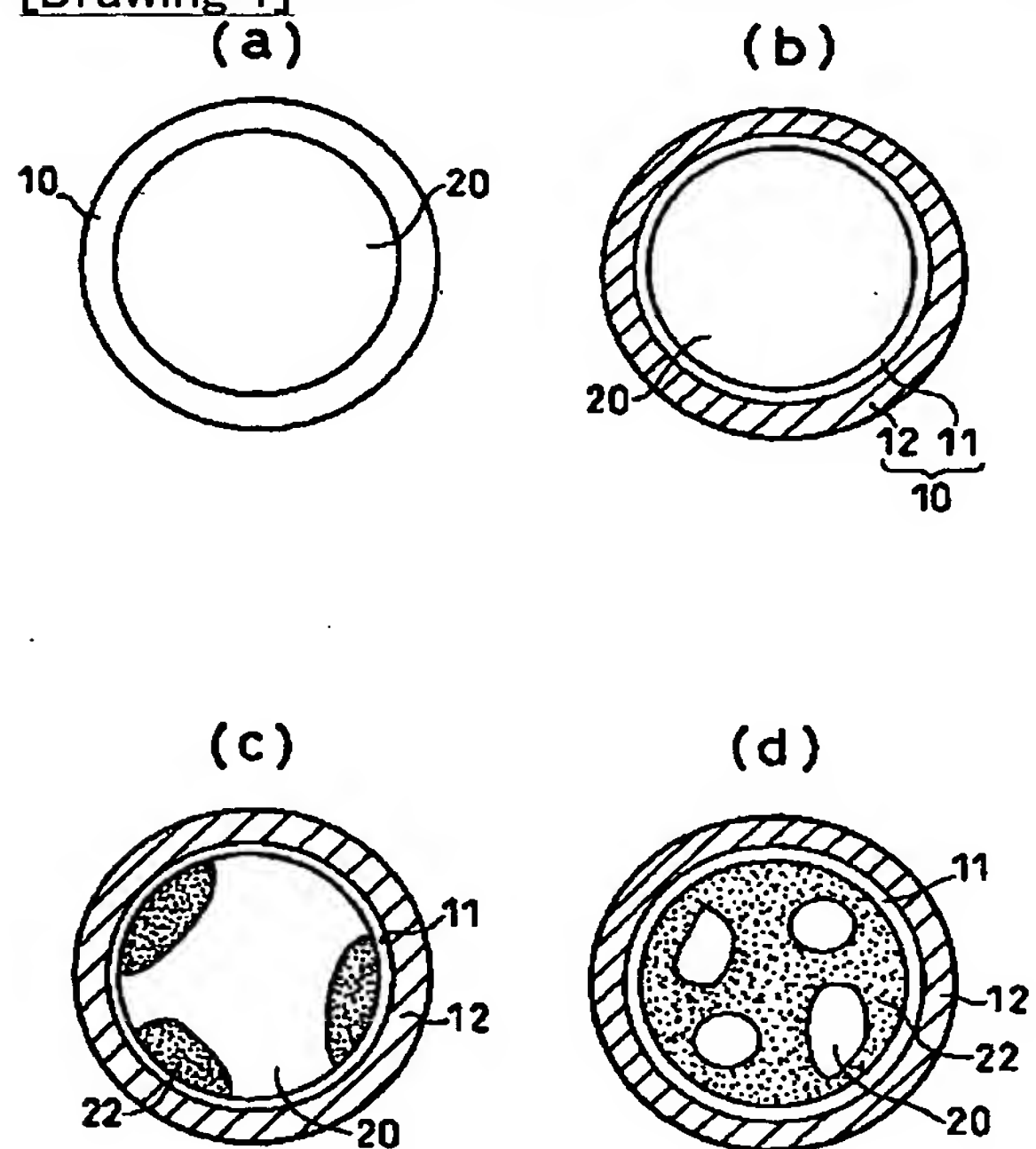
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号 F I テーマコード* (参考)
C 0 1 B 33/193 C 0 1 B 33/193 4 G 0 7 2
// C 0 9 C 1/28 C 0 9 C 1/28 4 J 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願2000-48277(P2000-48277)	(71)出願人	000190024 触媒化成工業株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(22)出願日	平成12年 2 月24日 (2000. 2. 24)	(72)発明者	西田 広泰 福岡県北九州市若松区北湊町13- 2 触媒化成工業株式会社若松工場内
		(72)発明者	中井 満 福岡県北九州市若松区北湊町13- 2 触媒化成工業株式会社若松工場内
		(74)代理人	100094341 弁理士 石田 政久

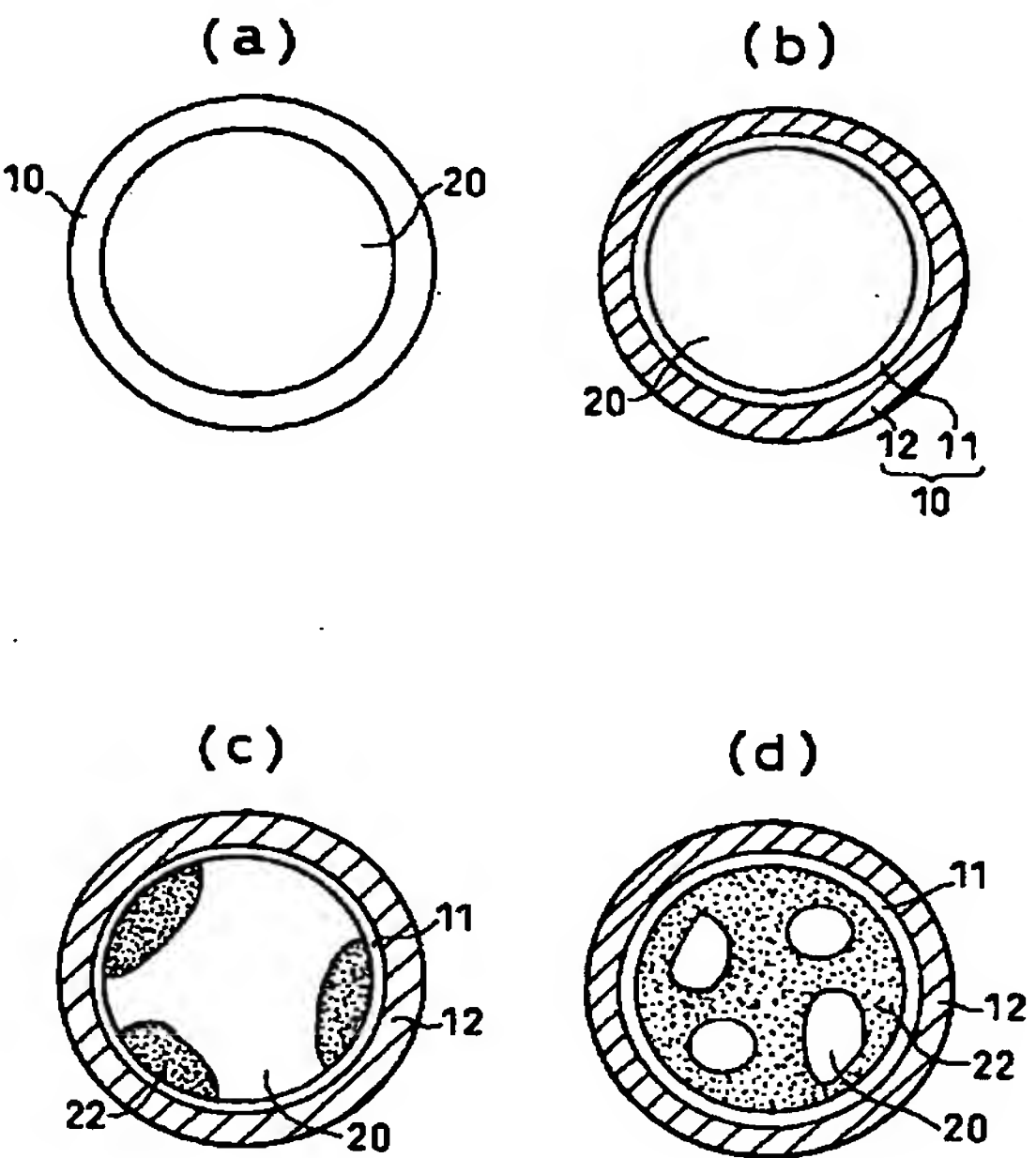
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリカ系微粒子、該微粒子分散液の製造方法、および被膜付基材

(57)【要約】

【課題】 低屈折率のシリカ系微粒子を得る。また、樹脂等との密着性、反射防止能に優れた被膜付基材を得る。

【解決手段】 シリカ系微粒子は、図1 (a) に示すように、シリカ系無機酸化物からなる外殻（シェル）10の内部に空洞20を有している。外殻10は細孔を有する多孔質なものであっても良いし、該細孔が閉塞されて空洞20を密封したのものであっても良い。外殻10は図1 (b) に示すように、第1シリカ被覆層11および第2シリカ被覆層12からなる複数のシリカ系被覆層であることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が5 nm～300 nmであるシリカ系微粒子であって、該微粒子は細孔を有する外殻の内部に空洞が形成されてなる中空球状であり、該空洞内に該微粒子調製時の溶媒および／または気体を包含してなることを特徴とするシリカ系微粒子。

【請求項2】 前記空洞を形成するための前駆体物質が該空洞内に残存してなる請求項1記載のシリカ系微粒子。

【請求項3】 前記外殻の厚さが1 nm～50 nmの範囲にあり、且つ平均粒子径の1/50～1/5の範囲にある請求項1または請求項2記載のシリカ系微粒子。

【請求項4】 前記外殻が複数の被覆層からなる請求項1～請求項3記載のシリカ系微粒子。

【請求項5】 前記細孔が閉塞され、前記空洞が前記外殻により密封されてなる請求項1～請求項4記載のシリカ系微粒子。

【請求項6】 下記工程(a)～工程(c)からなるシリカ系微粒子分散液の製造方法。

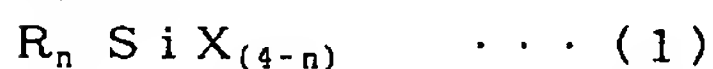
(a) 珪酸塩の水溶液および／または酸性珪酸液と、アルカリ可溶の無機化合物水溶液とを、pH10以上のアルカリ水溶液または、必要に応じて種粒子が分散したpH10以上のアルカリ水溶液中に同時に添加し、シリカをSiO₂で表し、シリカ以外の無機化合物をMO_xで表したときのモル比MO_x/SiO₂が0.3～1.0の範囲にある核粒子分散液を調製する工程

(b) 前記核粒子分散液にシリカ源を添加して、核粒子に第1シリカ被覆層を形成する工程

(c) 前記分散液に酸を加え、前記核粒子を構成する元素の一部または全部を除去する工程

【請求項7】 前記除去を、核粒子分散液中の核粒子の濃度が酸化物に換算して0.1～50重量%の範囲で行う請求項6記載のシリカ系微粒子分散液の製造方法。

【請求項8】 請求項6記載の工程(c)で得られた微粒子分散液に、アルカリ水溶液と、化学式(1)で表される有機珪素化合物および／またはその部分加水分解物とを添加し、該微粒子に第2シリカ被覆層を形成する請求項6または請求項7記載のシリカ系微粒子分散液の製造方法。



〔但し、R：炭素数1～10の非置換または置換炭化水素基、X：炭素数1～4のアルコキシ基、シラノール基、ハロゲンまたは水素、n：0～3の整数〕

【請求項9】 請求項8で得られた微粒子分散液を50～350℃で水熱処理するシリカ系微粒子分散液の製造方法。

【請求項10】 請求項8または請求項9で得られた微粒子分散液を乾燥した後、大気圧下または減圧下、400～1200℃で加熱処理するシリカ系微粒子分散液の製造方法。

【請求項11】 請求項1～請求項5のいずれかに記載のシリカ系微粒子または請求項6～請求項10のいずれかに記載の製造方法によって得られたシリカ系微粒子と、被膜形成用マトリックスとを含む被膜が単独または他の被膜とともに基材表面上に形成されてなる基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、外殻内部に空洞を有する中空球状のシリカ系微粒子、そのシリカ系微粒子分散液の製造方法、および前記シリカ系微粒子を含む被膜が基材表面上に形成された基材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、粒径が0.1～300 μm程度の中空シリカ粒子は公知である（特開平6-330606号公報、特開平7-013137号公報）。また、特表2000-500113号公報によれば、珪酸アルカリ金属水溶液から活性シリカをシリカ以外の材料からなるコア上に沈殿させ、該材料をシリカシェルを破壊させることなく除去することによって、稠密なシリカシェルからなる中空粒子を製造する方法が公知である。さらに、特開平11-029318号公報によれば、外周部が殻、中心部が中空で、殻は外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもったコア・シェル構造であるミクロンサイズの球状シリカ粒子が公知である。また、本発明者等は先に、多孔性の無機酸化物微粒子の表面をシリカ等で完全に被覆することにより、低屈折率の複合酸化物微粒子が得られることを提案している（特開平7-133105号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記特開平7-133105号公報に記載した発明を発展させたものであり、低屈折率のシリカ系微粒子を得ることを目的とするものであって、多孔質の複合酸化物粒子を核粒子として用いることにより、外殻内部に空洞を有する中空で球状のシリカ系微粒子を得るものである。また、本発明は前記中空で球状のシリカ系微粒子の分散液の製造方法、並びに、該シリカ系微粒子を含有する被膜を基材の表面に形成して、低屈折率で、樹脂等との密着性、強度、反射防止能等に優れた被膜付きの基材を提供することを目的とするものである。シリカ系微粒子の屈折率として、具体的に0.01乃至0.02以上の改善を目指し、被膜付基材については、波長550 nmの光線の反射率の値として、0.1%乃至0.2%以上の改善を目指すものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のシリカ系微粒子は、平均粒子径が5 nm～300 nmであるシリカ系微粒子であって、該微粒子は細孔を有する外殻の内部に空洞が形成されてなる中空球状であり、該空洞内に該微粒子調製時の溶媒および／または気体を包含してなること

を特徴とするものである。前記空洞を形成するための前駆体物質が該空洞内に残存してなることが好ましい。前記外殻の厚さが1 nm～50 nmの範囲にあり、且つ平均粒子径の1/50～1/5の範囲にあることが好ましい。前記外殻が複数の被覆層からなることが好ましい。前記細孔が閉塞され、前記空洞が前記外殻により密封されてなることが好ましい。

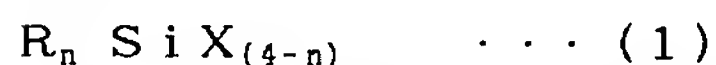
【0005】本発明のシリカ系微粒子分散液の製造方法は、下記工程(a)～工程(c)からなる。

(a) 珪酸塩の水溶液および／または酸性珪酸液と、アルカリ可溶の無機化合物水溶液とを、pH10以上のアルカリ水溶液または、必要に応じて種粒子が分散したpH10以上のアルカリ水溶液中に同時に添加し、シリカを SiO_2 で表し、シリカ以外の無機化合物を MO_x で表したときのモル比 MO_x/SiO_2 が0.3～1.0の範囲にある核粒子分散液を調製する工程

(b) 前記核粒子分散液にシリカ源を添加して、核粒子に第1シリカ被覆層を形成する工程

(c) 前記分散液に酸を加え、前記核粒子を構成する元素の一部または全部を除去する工程

【0006】前記除去は、核粒子分散液中の核粒子の濃度が酸化物に換算して0.1～50重量％の範囲で行うことが好ましい。前記工程(c)で得られた微粒子分散液に、アルカリ水溶液と、化学式(1)で表される有機珪素化合物および／またはその部分加水分解物とを添加し、該微粒子に第2シリカ被覆層を形成することが好ましい。



〔但し、R：炭素数1～10の非置換または置換炭化水素基、X：炭素数1～4のアルコキシ基、シラノール基、ハロゲンまたは水素、n：0～3の整数〕

前記得られた微粒子分散液を50～350℃で水熱処理することが好ましい。前記得られた微粒子分散液を乾燥した後、大気圧下または減圧下、400～1200℃で加熱処理することが好ましい。

【0007】本発明の被膜付基材は、前記いずれかのシリカ系微粒子と被膜形成用マトリックスとを含む被膜が単独でまたは他の被膜とともに基材表面上に形成されてなるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態を説明する。

1. シリカ系微粒子

本発明のシリカ系微粒子は、図1(a)に示すように、シリカ系無機酸化物からなる外殻(シェル)10の内部に空洞20を有している。シリカ系無機酸化物とは、①シリカ単一層、②シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる複合酸化物の単一層、および、③前記①層と②層との二重層を包含する。外殻10は細孔を有する多孔質なものであっても良いし、該細孔が後述する操作により

閉塞されて空洞20を密封したものであっても良い。外殻10は図1(b)に示すように、第1シリカ被覆層11および第2シリカ被覆層12からなる複数のシリカ系被覆層であることが好ましい。第2シリカ被覆層12を設けることにより、外殻10の微細孔を閉塞させて外殻10を緻密化したり、更には、外殻10で内部の空洞20を密封した微粒子を得ることができるようになる。

【0009】第1シリカ被覆層の厚さは1～50 nm、特に、5～20 nmの範囲とすることが好ましい。第1シリカ被覆層の厚さが1 nm未満では、後述する球状核粒子の構成成分の一部を除去する際に粒子形状を保持することが困難となり、球状微粒子を得にくくなる。また、第2シリカ被覆層を形成する際に有機珪素化合物の部分加水分解物などが該核粒子の細孔に入り、核粒子構成成分の除去が困難となることがある。他方、第1シリカ被覆層の厚さが50 nmを越えて厚い場合は、次工程における核粒子を構成する成分の除去が困難となる。また、球状微粒子中の空洞の割合が減少して屈折率の低下が不充分となることがある。さらに、外殻10の厚さは、後述する平均粒子径の1/50～1/5の範囲にあることが好ましい。これは、核粒子の構成成分の一部を除去する際、粒子径が大きくて外殻の厚さが薄い微粒子に対して酸による溶解除去を行うと、その反復操作により第1シリカ被覆層の細孔が大きくなり過ぎたり、破壊されて核粒子の球状を保持することができなくなるからである。第2シリカ被覆層の厚さは、第1シリカ被覆層11との合計厚さが前記1～50 nmの範囲となるようにすれば良く、特に、外殻10を緻密化する上では、20～49 nmの範囲が好適である。

【0010】空洞20には本シリカ系微粒子を調製するときに使用した溶媒および／または乾燥時に浸入する気体が存在している。また、空洞20には後記する空洞を形成するための前駆体物質22が残存していてもよい。前駆体物質22は図1(c)に示すように、外殻10に付着して僅かに残存していることもあるし、図1(d)に示すように、空洞20内の大部分を占めることもある。ここで、前駆体物質22とは、第1シリカ被覆層を形成するための核粒子からその構成成分の一部を除去した後に残存する多孔質物質である。核粒子には、シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる多孔質の複合酸化物粒子を用いる。無機酸化物としては、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Ce_2O_3 、 P_2O_5 、 Sb_2O_3 、 MoO_3 、 ZnO_2 、 WO_3 等の1種または2種以上を挙げることができる。2種以上の無機酸化物として、 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 等を例示することができる。なお、この多孔質物質の細孔内にも前記溶媒あるいは気体が存在している。このときの構成成分の除去量が多くなると空洞20の容積が増大し、屈折率の低い球状微粒子が得られ、該球状微粒子を配合して得られる透明被膜は低屈折率で反

射防止性能に優れる。

【0011】本発明の球状微粒子の平均粒子径は5～300nmの範囲にある。平均粒子径が5nm未満では球状微粒子における外殻10の体積割合が増加し、空洞20の容積の割合が低下するからであり、他方、平均粒子径が300nmを越えると安定した分散液が得にくくなり、また、該微粒子を含有する塗膜などの透明性が低下し易いからである。シリカ系球状微粒子の好ましい平均粒子径は10～200nmの範囲である。なお、上記平均粒子径は動的光散乱法によって求めることができる。

【0012】2. 微粒子分散液の製造方法

本発明に係るシリカ系微粒子分散液の製造方法は、前記工程(a)～(c)からなる。以下、順次説明する。

(a) 核粒子分散液の調製

珪酸塩としては、アルカリ金属珪酸塩、アンモニウム珪酸塩および有機塩基の珪酸塩から選ばれる1種または2種以上の珪酸塩が好ましく用いられる。アルカリ金属珪酸塩としては、珪酸ナトリウム(水ガラス)や珪酸カリウムが、有機塩基としては、テトラエチルアンモニウム塩などの第4級アンモニウム塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類を挙げることができ、アンモニウムの珪酸塩または有機塩基の珪酸塩には、珪酸液にアンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、アミン化合物などを添加したアルカリ性溶液も含まれる。酸性珪酸液としては、珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換樹脂で処理すること等によって、アルカリを除去して得られる珪酸液を用いることができ、特に、pH2～pH4、 SiO_2 濃度が約7重量%以下の酸性珪酸液が好ましい。無機酸化物の原料として、アルカリ可溶の無機化合物を用いることが好ましく、前記した金属または非金属のオキソ酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩を挙げることができ、より具体的には、アルミン酸ナトリウム、四硼酸ナトリウム、炭酸ジルコニルアンモニウム、アンチモン酸カリウム、錫酸カリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、硝酸セリウムアンモニウム、燐酸ナトリウム等が適当である。

【0013】核粒子分散液を調製するためには、予め、前記無機化合物のアルカリ水溶液を個別に調製するか、または、混合水溶液を調製しておき、この水溶液を目的とするシリカとシリカ以外の無機酸化物の複合割合に応じて、pH10以上のアルカリ水溶液中に攪拌しながら徐々に添加する。アルカリ水溶液中に添加するシリカ原料と無機化合物の添加割合は、シリカ成分を SiO_2 で表し、シリカ以外の無機化合物を MO_x で表したときのモル比 MO_x/SiO_2 が0.3～1.0、特に、0.35～0.85の範囲となるようにすることが好ましい。 MO_x/SiO_2 が0.3未満では、前記した空洞容積が十分大きくなり、他方、 MO_x/SiO_2 が

1.0を越えると、球状の核粒子を得ることが困難となり、この結果、得られる中空微粒子中の空洞容積の割合が低下する。モル比 MO_x/SiO_2 が0.3～1.0の範囲にあれば、核粒子の構造は主として、珪素と珪素以外の元素が酸素を介在して交互に結合した構造となる。即ち、珪素原子の4つの結合手に酸素原子が結合し、この酸素原子にはシリカ以外の元素Mが結合した構造が多く生成し、後述の工程(c)でシリカ以外の元素Mを除去する際、元素Mに随伴させて珪素原子も珪酸モノマーやオリゴマーとして除去することができるようになる。

【0014】本発明の製造方法では、核粒子分散液を調製する際に種粒子の分散液を出発原料とすることも可能である。この場合には、種粒子として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 および CeO_2 等の無機酸化物またはこれらの複合酸化物、例えば、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の微粒子が用いられ、通常、これらのゾルを用いることができる。このような種粒子の分散液は、従来公知の方法によって調製することができる。例えば、上記無機酸化物に対応する金属塩、金属塩の混合物あるいは金属アルコキシド等に酸またはアルカリを添加して加水分解し、必要に応じて熟成することによって得ることができる。このpH10以上に調整した種粒子分散液中に前記化合物の水溶液を、上記したアルカリ水溶液中に添加する方法と同様にして、攪拌しながら添加する。この場合も、分散液のpH制御は行わず成り行きに任せる。このように、種粒子を種として核粒子を成長させると、成長粒子の粒径コントロールが容易であり、粒度の揃ったものを得ることができる。種粒子分散液中に添加するシリカ原料および無機酸化物の添加割合は、前記したアルカリ水溶液に添加する場合と同じ範囲とする。上記したシリカ原料および無機酸化物原料はアルカリ側で高い溶解度をもっている。しかしながら、この溶解度の高いpH領域で両者を混合すると、珪酸イオンおよびアルミン酸イオンなどのオキソ酸イオンの溶解度が低下し、これらの複合物が析出してコロイド粒子に成長したり、あるいは、種粒子上に析出して粒子成長が起こる。従って、コロイド粒子の析出、成長に際して、従来法のようなpH制御は必ずしも必要ではない。

【0015】上記核粒子分散液の調製に際し、シリカ原料として前記化学式(1)に示す有機珪素化合物の加水分解物をアルカリ水溶液中に添加しても良い。該有機珪素化合物としては、具体的に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニル

ジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、β-(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシラノール、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリメチルプロモシラン、ジエチルシラン等が挙げられる。上記有機珪素化合物でnが1~3の化合物は親水性に乏しいので、予め加水分解しておくことにより、反応系に均一に混合できるようにすることが好ましい。加水分解には、これら有機珪素化合物の加水分解法として周知の方法を採用することができる。加水分解触媒として、アルカリ金属の水酸化物や、アンモニア水、アミン等の塩基性のものを用いた場合、加水分解後これらの塩基性触媒を除去して、酸性溶液にして用いることもできる。また、有機酸や無機酸などの酸性触媒を用いて加水分解物を調製した場合、加水分解後、イオン交換等によって酸性触媒を除去することが好ましい。なお、得られた有機珪素化合物の加水分解物は、水溶液の形態で使うことが望ましい。ここで水溶液とは加水分解物がゲルとして白濁した状態になく透明性を有している状態を意味する。

【0016】(b) 第1シリカ被覆層の形成

添加するシリカ原料としては、シリカのアルカリ金属塩(水ガラス)を脱アルカリして得られる珪酸液が特に好ましい。核粒子の分散媒が水単独、または有機溶媒に対する水の比率が高い場合には、珪酸液による被覆処理も可能である。珪酸液を用いる場合には、分散液中に珪酸液を所定量添加し、同時にアルカリを加えて珪酸液を核粒子表面に沈着させる。さらに、シリカ原料として、加水分解性の有機珪素化合物も使用することができる。加水分解性の有機珪素化合物としては、一般式 $R_n Si$

$(OR')_{4-n}$ 〔但し、R、R'：アルキル基、アリール基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基、 $n=0, 1, 2$ または3〕で表されるアルコキシシランを用いることができ、特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが好ましい。

【0017】添加方法としては、これらのアルコキシシラン、純水、およびアルコールの混合溶液に触媒としての少量のアルカリ又は酸を添加した溶液を、前記核粒子分散液に加え、アルコキシシランを加水分解して生成した珪酸重合物を該核粒子の表面に沈着させる。このとき、アルコキシシラン、アルコール、触媒を同時に分散液中に添加してもよい。アルカリ触媒としては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類を用いることができる。また、酸触媒としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。なお、アルコキシシランと前記珪酸液を併用して被覆処理を行うことも可能である。また、必要に応じてシリカ源以外の無機化合物を併用して被覆処理することもでき、前記した核粒子の調製に用いたアルカリ可溶の無機化合物を用いることができる。なお、シリカ原料と必要に応じて添加する無機化合物の添加量は、前記した厚さの被覆層を形成するに十分な量とする。第1シリカ被覆層は多数の細孔を有する多孔質なものとする必要がある。

【0018】(c) 空洞の形成

前記第1被覆層により被覆した核粒子から、該核粒子を構成する元素の一部または全部を除去することにより、外殻としての第1被覆層の内部に空洞を有する中空球状微粒子を製造することができる。核粒子を構成する元素の一部または全部を除去するには、該核粒子分散液に鉍酸や有機酸を添加することによって溶解除去したり、あるいは、陽イオン交換樹脂と接触させてイオン交換除去する方法を例示することができる。このときの核粒子分散液中の核粒子の濃度は処理温度によっても異なるが、酸化物に換算して0.1~50重量%、特に0.5~25重量%の範囲にあることが好ましい。0.1重量%未満では第1シリカ被覆層におけるシリカの溶解が起きる可能性があると同時に、低濃度のために処理効率が悪い。また、核粒子の濃度が50重量%を越えると、核粒子を構成する元素の所望量を少ない回数で除去しにくくなる。これは、シリカ以外の元素は酸の添加により溶解しただけ除去できるのに対して、シリカの溶解度が低いために、シリカモノマー等が生じて直ちに粒子内に析出し、この結果、シリカが他の元素に随伴して除去される量が低減し、空洞が効率的に生成しないからである。

【0019】上記元素の除去は、得られるシリカ系微粒子の MO_x / SiO_2 が、0.0001~0.2、特に、0.0001~0.1となるまで行うことが好ましい。元素を除去した分散液は、限外濾過等の公知の洗浄方法により洗浄することができる。この場合、予め分散

液中のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよびアンモニウムイオン等の一部を除去した後に限外濾過すれば、分散安定性の高い微粒子が分散したゾルが得られる。なお、必要に応じて有機溶媒で置換することによって有機溶媒分散ゾルを得ることができる。このようにして得られた分散ゾル中に分散したシリカ系微粒子は、外殻が多孔質な第1シリカ層により構成され、内部の空洞には溶媒および／または気体が含有されたものとなる。また、核粒子を完全に除去しない場合には多孔質の物質が空洞内に残留する。従って、得られる中空微粒子は低屈折率となり、該中空微粒子を用いて形成される被膜が低屈折率となり、反射防止性能に優れた被膜が得られる。

【0020】2-1. 外殻が複数の被覆層からなる微粒子分散液の製造方法

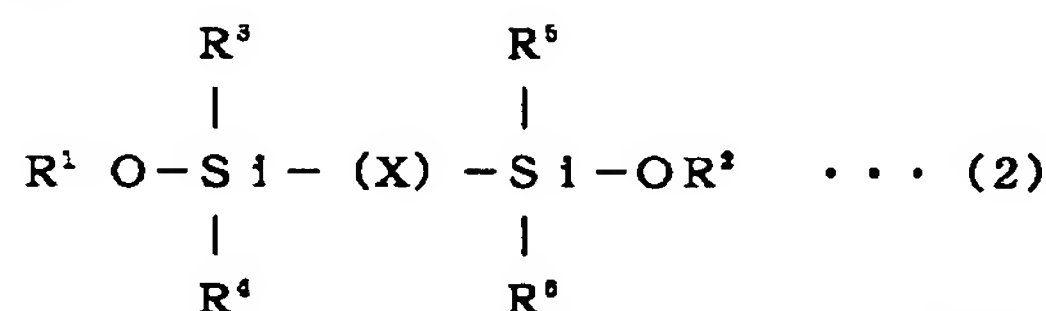
前記微粒子分散液の製造方法の(c)工程に続けて、更に第2シリカ被覆層の形成工程を付加することにより、外殻が複数の被覆層からなる中空球状シリカ系微粒子分散液を製造することができる。本工程における前記化学式(1)に示す有機珪素化合物としては、(b)工程で示した有機珪素化合物と同じものを用いることができる。化学式(1)において、 $n=0$ の有機珪素化合物を用いる場合はそのまま用いることができるが、 $n=1\sim 3$ の有機珪素化合物を用いる場合は前記工程(a)で用いる有機珪素化合物の部分加水分解物と同じものを用いることが好ましい。第2シリカ被覆層を形成することによって、外殻10の厚さを調整することができ、外殻10の厚さを最終的に1～50nmとすることが可能となる。また、第2シリカ被覆層を形成した後は前述のような除去工程を行わないので、被覆層は微細孔のみを有し、後述する水熱処理あるいは加熱処理工程で被覆層の細孔の減少あるいは消滅による緻密化が容易になる。

【0021】また、第2シリカ被覆層の形成に $n=1\sim 3$ の有機珪素化合物を用いる場合は有機溶媒への分散性がよく、樹脂との親和性の高いシリカ系微粒子分散液を得ることができる。このため、シランカップリング剤等で表面処理して用いることができるが、有機溶媒への分散性、樹脂との親和性等に優れているため、このような処理を特別に必要とすることもない。また、第2シリカ被覆層の形成に含フッ素有機珪素化合物を用いる場合は、F原子を含む被覆層が形成されるために、得られる粒子はより低屈折率となるとともに有機溶媒への分散性がよく、樹脂との親和性の高いシリカ系微粒子分散液を得ることができる。このような含フッ素有機珪素化合物としては、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリ

デカフルオロオクチルトリメトキシシラン、および下記〔化1〕として化学式(2)で表される化合物等が挙げられる。

【0022】

〔化1〕



(式中、 R^1 および R^2 は互いに同一であっても異なってもよく、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルケニル基、水素原子またはハロゲン原子を示す。 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は互いに同一であっても異なってもよく、アルコキシ基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルケニル基、水素原子またはハロゲン原子を示す。 X は、 $-(\text{Ca Hb Fc})-$ を示し、 a は2以上の偶数である整数、 b と c は0以上の偶数である整数とする。) 【0023】例えば、 $(\text{CH}_3 \text{ O})_3 \text{ Si C}_2 \text{ H}_4 \text{ C}_6 \text{ F}_{12} \text{ C}_2 \text{ H}_4 \text{ Si} (\text{CH}_3 \text{ O})_3$ で表されるメトキシシランは上記化学式(2)で表される化合物の1つである。このようにして得られた分散液中に分散した中空微粒子は、外殻が多孔質な第1シリカ層と第2シリカ層により構成される点を除いて、前記2.と同様の中空球状微粒子が得られる。

【0024】2-2. 外殻が緻密化された微粒子分散液の製造方法

前記2-1. で得られた微粒子分散液を更に水熱処理することにより、外殻が緻密化された中空球状シリカ系微粒子分散液を得ることができる。即ち、第2シリカ被覆層を形成した微粒子分散液に、必要に応じてアルカリ水溶液を添加して好ましくはpH8～13の範囲に調整し、加熱処理する。このときの加熱処理温度は約50～350℃の範囲、特に100～300℃の範囲が好ましい。この水熱処理によって、被覆層の細孔を減少あるいは消失させることができ、シリカ系微粒子の緻密化された外殻の内部空洞には、溶媒および／または気体、更には多孔質の物質が残留することになる。なお、加熱処理に際しては、工程(c)で得た微粒子分散液の濃度を予め希釈して、あるいは濃縮して処理することができる。また、最後に、前記工程(c)と同様にして、水熱処理した分散液の洗浄を行ってもよい。

【0025】2-3. 外殻により空洞を密封した微粒子分散液の製造方法

前記2-1. で得た微粒子分散液、または2-2. で得た微粒子分散液のうち外殻により空洞が完全に密封されていないものを、乾燥した後、大気圧下または減圧下、400～1200℃(シリカの融点の1/3～融点未満の

温度)で加熱処理することによって、外殻により空洞を密封した中空球状シリカ系微粒子を得ることができる。加熱処理温度が400℃未満では、被覆層の細孔を完全に閉塞することができず、一方加熱処理温度が1200℃を越えるとシリカ系微粒子が互いに融着したり、球状を保持できないことがある。このようにして得られたシリカ系微粒子は、空洞に溶媒が存在しないために通常の溶媒では分散液を得ることは困難である。しかしながら、内部が気体または気体と多孔質物質のみからなるため、粒子の屈折率は極めて低く、この粒子を用いて得られる被膜は低屈折率であり、被膜付基材は反射防止性能に優れている。さらに、この粒子を積層した膜は優れた断熱効果を有しており、該粒子は断熱材としても有用である。

【0026】4. 被膜付基材

続いて、本発明に係る被膜付基材について説明する。当該基材は、ガラス、ポリカーボネート、アクリル樹脂、PET、TAC等のプラスチックシート、プラスチックフィルム、プラスチックレンズ、プラスチックパネル等の基材、陰極線管、蛍光表示管、液晶表示板等の基材の表面に被膜を形成したものであり、前記用途によって異なるが被膜が単独であるいは基材上に保護膜、ハードコート膜、平坦化膜、高屈折率膜、絶縁膜、導電性樹脂膜、導電性金属微粒子膜、導電性金属酸化物微粒子膜、その他必要に応じて用いるプライマー膜等と組み合わせて形成されている。なお、組み合わせて用いる場合、本発明の被膜が必ずしも最外表面に形成されている必要はない。このような被膜は、後述する塗布液をディップ法、スプレー法、スピナー法、ロールコート法などの周知の方法で基材に塗布し、乾燥し、更に必要に応じて、焼成して得ることができる。

【0027】上記塗布液は、前記した分散液(ゾル)と被膜形成用マトリックスとの混合液であり、必要により有機溶媒が混合されることもある。被膜形成用マトリックスとは、基材の表面に被膜を形成し得る成分をいい、基材との密着性や硬度、塗工性等の条件に適合する樹脂等から選択して用いることができ、例えば、従来から用いられているポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ブチラール樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂、エマルジョン樹脂、水溶性樹脂、親水性樹脂、これら樹脂の混合物、さらにはこれら樹脂の共重合体や変性体などの塗料用樹脂、または、前記アルコキシラン等の加水分解性有機珪素化合物等が挙げられる。

【0028】マトリックスとして塗料用樹脂を用いる場合には、例えば、前記ゾルの分散媒としての水をアルコール等の有機溶媒で置換した有機溶媒分散ゾル、好ましくは前記有機基を含む中空微粒子を用いることができ、必要に応じて前記微粒子を公知のカップリング剤で処理

した後、有機溶媒に分散させた有機溶媒分散ゾルと塗料用樹脂とを適当な有機溶剤で希釈して、塗布液とすることができる。この場合、塗料用樹脂の分子量あるいは粒子径が小さい場合は、塗料用樹脂がシリカ系微粒子の空洞内に入ることがないように前記2-2. または2-3. で述べたシリカ系微粒子分散液(またはシリカ系微粒子)を用いることが好ましい。一方、塗料用樹脂の分子量あるいは粒子径が大きい場合は、塗料用樹脂が中空微粒子の空洞内に入ることがないから、被膜形成時に空洞内の溶媒を蒸発飛散させてより低屈折率効果を発現するためには、前記2. または2-1. で述べたシリカ系微粒子分散液を用いることが好ましい。

【0029】一方、マトリックスとして加水分解性有機珪素化合物を用いる場合には、例えば、アルコキシシランとアルコールの混合液に、水および触媒としての酸またはアルカリを加えることにより、アルコキシシランの部分加水分解物を得、これに前記ゾルを混合し、必要に応じて有機溶剤で希釈して、塗布液とすることができる。マトリックスとして加水分解性有機珪素化合物を用いる場合、加水分解物の分子量または粒子径が大きい場合は、前記2. または2-1. で述べたシリカ系微粒子の空洞内に入らないものの、得られる被膜の強度あるいは基材との密着性が低下することがあり、このためマトリックスとして分子量または粒子径が小さい加水分解物を用いる。この場合には、通常前記2-2. または2-3. で述べたシリカ系微粒子分散液(またはシリカ系微粒子)を用いることが好ましい。

【0030】塗布液中のシリカ系微粒子とマトリックスの重量割合は、シリカ系微粒子/マトリックス=1/99~9/1の範囲が好ましい。重量比が9/1を越えると被膜の強度が不足して実用性に欠ける一方、1/99未満では当該シリカ系微粒子の添加効果が現れない。上記基材の表面に形成される被膜の屈折率は、シリカ系微粒子とマトリックス成分等の混合比率および使用するマトリックスの屈折率によっても異なるが、1.20~1.42と低屈折率となる。なお、本発明のシリカ系微粒子自体の屈折率は、1.20~1.38であった。これは、本発明の2. または2-1. で述べたシリカ系微粒子では、分散媒が空洞内に入り込んでも被膜乾燥時に分散媒が脱離して空隙となると共に、外殻が微細孔を有しかつ外殻の厚さが前述の範囲に制御されているため、樹脂等の被膜形成成分は外殻に止まり、樹脂が硬化した後は外殻の細孔が遮断されてシリカ系微粒子内部の空洞が保持されるからである。また、本発明の2-2. または2-3. で述べたシリカ系微粒子では、外殻が緻密化されて空洞内に低屈折率の溶媒および/または気体が充填ないしは密封されているのでマトリックス成分が空洞内に入ることがないからである。

【0031】さらに、上記した被膜付基材において、基材の屈折率が1.60以下の場合には、基材表面に屈折

率が1.60以上の被膜（以下、中間被膜という。）を形成した上で、前記本発明のシリカ系微粒子を含む被膜を形成することが推奨される。中間被膜の屈折率が1.60以上であれば前記本発明のシリカ系微粒子を含む被膜の屈折率との差が大きく反射防止性能に優れた被膜付基材が得られる。中間被膜の屈折率は、用いる金属酸化物微粒子の種類、金属酸化物と樹脂等の混合比率および使用する樹脂の屈折率によって調整することができる。中間被膜の被膜形成用塗布液は、金属酸化物粒子と被膜形成用マトリックスとの混合液であり、必要により有機溶媒が混合される。被膜形成用マトリックスとしては前記本発明のシリカ系微粒子を含む被膜と同様のものを用いることができ、同一の被膜形成用マトリックスを用いることにより、両被膜間の密着性に優れた被膜付基材が得られる。

【0032】

【実施例】以下に示す実施例により、本発明を更に具体的に説明する。

【0033】〔実施例1〕

シリカ系微粒子（P-1）の調製

平均粒径5nm、 SiO_2 濃度20重量%のシリカゾル100gと純水1900gの混合物を80℃に加熱した。この反応母液のpHは10.5であり、同母液に SiO_2 として1.17重量%の珪酸ナトリウム水溶液9000gと Al_2O_3 として0.83重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液9000gとを同時に添加した。その間、反応液の温度を80℃に保持した。反応液のpHは添加直後、12.5に上昇し、その後、殆ど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度20重量%の $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 核粒子分散液を調製した。（工程(a））

この核粒子分散液500gに純水1,700gを加えて98℃に加熱し、この温度を保持しながら、珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られた珪酸液（ SiO_2 濃度3.5重量%）3,000gを添加して第1シリカ被覆層を形成した核粒子の分散液を得た。（工程(b））

ついで、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度13重量%になった第1シリカ被覆層を形成した核粒子の分散液500gに純水1,125gを加え、さらに濃塩酸（35.5%）を滴下してpH1.0とし、脱アルミニウム処理を行った。次いで、pH3の塩酸水溶液10Lと純水5Lを加えながら限外濾過膜で溶解したアルミニウム塩を分離し、ついで限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換して、固形分濃度20重量%の第1シリカ被覆層を形成したシリカ系微粒子（P-1）の分散液を調製した。

（工程(c））

このシリカ系微粒子（P-1）の第1シリカ被覆層の厚さ、平均粒径、 MO_x/SiO_2 （モル比）、および屈折率を表1に示す。ここで、平均粒径は動的光散乱法により

測定し、屈折率は標準屈折液としてCARGILL製のSeries A、AAを用い、以下の方法で測定した。

【0034】粒子の屈折率の測定方法

（1）複合酸化物分散液をエバポレーターに採り、分散媒を蒸発させる。

（2）これを120℃で乾燥し、粉末とする。

（3）屈折率が既知の標準屈折液を2、3滴ガラス板上に滴下し、これに上記粉末を混合する。

（4）上記（3）の操作を種々の標準屈折液で行い、混合液が透明になったときの標準屈折液の屈折率を微粒子の屈折率とする。

【0035】透明被膜付基材（A-1）の製造

シリカ系微粒子（P-1）の分散液を限外濾過膜に通し、分散媒の水をエタノールに置換した。このエタノールゾル（固形分濃度5重量%）50gと、アクリル樹脂（ヒタロイド1007、日立化成（株）製）3gおよびイソプロパノールとn-ブタノールの1/1（重量比）混合溶媒47gとを十分に混合して塗布液を調製した。この塗布液をPETフィルムにバーコーター法で塗布し、80℃で、1分間乾燥させて、透明被膜の膜厚が100nmの透明被膜付基材（A-1）を得た。この透明被膜付基材（A-1）の全光線透過率、ヘイズ、波長550nmの光線の反射率および被膜の屈折率を表2に示す。全光線透過率およびヘイズは、ヘイズメーター（スガ試験機（株）製）により、反射率は分光光度計（日本分光社、Ubest-55）により夫々測定した。また、被膜の屈折率は、エリブソメーター（ULVAC社製、EMS-1）により測定した。なお、未塗布のPETフィルムは全光線透過率が90.7%、ヘイズが2.0%、波長550nmの光線の反射率が7.0%であった。

【0036】また、透明被膜付基材（A-1）の表面にナイフで縦横1mmの間隔で11本の平行な傷を付け100個の升目を作り、これにセロファンテープを接着し、次いで、セロファンテープを剥離したときに被膜が剥離せず残存している升目の数を、以下の3段階に分類することによって密着性を評価した。結果を表2に示す。

残存升目の数90個以上：◎

残存升目の数85～89個：○

残存升目の数84個以下：△

【0037】透明被膜付基材（B-1）の製造

エチルシリケート（ SiO_2 濃度28重量%）20g、エタノール45gおよび純水5.33gの混合溶液に少量の塩酸を添加して、エチルシリケートの部分加水分解物を含有したマトリックスを得た。このマトリックスに、シリカ系微粒子（P-1）の分散液をエタノールと溶媒置換したエタノールゾル（固形分濃度18重量%）16.7gを混合して塗布液を調製した。この塗布液を透明ガラス板の表面に500rpm、10秒の条件でスピナー法により塗布した後、160℃で30分間、加熱処理して透明被膜の膜厚が200nmの透明被膜付基材

(B-1)を得た。この透明被膜付基材 (B-1)の全光線透過率、ヘイズ、波長550 nmの光線の反射率および被膜の屈折率を表3に示す。なお、未塗布のガラス基板は、全光線透過率が92.0%、ヘイズが0.7%、波長550 nmの光線の反射率が4.0%であった。

【0038】〔実施例2〕

シリカ系微粒子 (P-2)の調製

実施例1のシリカ系微粒子 (P-1)の調製と同様にして、工程(a)を経て、第1シリカ被覆層を形成した核粒子分散液を得た(工程(b))後、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度13重量%になった第1シリカ被覆層を形成した核粒子分散液500gに純水1,125gを加え、さらに濃塩酸(35.5%)を滴下してpH1.0とし、脱アルミニウム処理を行った。次いで、pH3の塩酸水溶液10Lと純水5Lを加えながら限外濾過膜で溶解したアルミニウム塩を分離し、第1シリカ被覆層を形成した核粒子の構成成分の一部を除去した $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 多孔質粒子の分散液を調製した(工程(c))。上記多孔質粒子分散液1500gと、純水500g、エタノール1,750gおよび28%アンモニア水626gとの混合液を35℃に加温した後、エチルシリケート(SiO_2 28重量%)104gを添加し、第1シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面をエチルシリケートの加水分解重縮合物で被覆して第2シリカ被覆層を形成した。次いで、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度20重量%のシリカ系微粒子 (P-2)の分散液を調製した。この微粒子 (P-2)を走査型電子顕微鏡 (SEM)で観察したところ、多くの微粒子は図1(d)のように観察された。

【0039】透明被膜付基材 (A-2)、(B-2)の製造

実施例1のシリカ系微粒子 (P-1)の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-2)の分散液を用いた以外は実施例1の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1)の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-2)、(B-2)を得た。

【0040】〔実施例3〕

シリカ系微粒子 (P-3)の調製

実施例2のシリカ系微粒子 (P-2)の調製と同様にして、第1シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面をエチルシリケートの加水分解重縮合物で被覆して第2シリカ被覆層を形成した。次いで、エバポレーターで固形分濃度5重量%まで濃縮した後、濃度15重量%のアンモニア水を加えてpH10とし、オートクレーブで180℃、2時間加熱処理し、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度20重量%のシリカ系微粒子 (P-3)の分散液を調製した。この微粒子 (P-3)を走査型電子顕微鏡 (SEM)で観察したところ、多くの微粒子は図1(d)のように観察された。

透明被膜付基材 (A-3)、(B-3)の製造

実施例1のシリカ系微粒子 (P-1)の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-3)の分散液を用いた以外は実施例1

の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1)の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-3)、(B-3)を得た。

【0041】〔実施例4〕

シリカ系微粒子 (P-4)の調製

実施例3で得たシリカ系微粒子 (P-3)の分散液を乾燥し、次いで850℃で2時間加熱処理してシリカ系微粒子 (P-4)を調製した。この微粒子 (P-4)を走査型電子顕微鏡 (SEM)で観察したところ、多くの微粒子は図1(d)のように観察された。

透明被膜付基材 (A-4)、(B-4)の製造

シリカ系微粒子 (P-4)をエタノールに分散させて固形分濃度20重量%のシリカ系微粒子 (P-4)の分散液とし、これを実施例1のシリカ系微粒子 (P-1)の分散液の代わりに用いた以外は実施例1の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1)の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-4)、(B-4)を得た。

【0042】〔実施例5〕

シリカ系微粒子 (P-5)の調製

実施例1の工程(a)において、 SiO_2 として0.98重量%の珪酸ナトリウム水溶液と、 Al_2O_3 として1.02重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液とを使用した以外は実施例2と同様にして、第1シリカ被覆層および第2シリカ被覆層を形成した固形分濃度20重量%のシリカ系微粒子 (P-5)の分散液を調製した。

透明被膜付基材 (A-5)、(B-5)の製造

実施例1のシリカ系微粒子 (P-1)の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-5)の分散液を用いた以外は実施例1の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1)の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-5)、(B-5)を得た。

【0043】〔実施例6〕

シリカ系微粒子 (P-6)の調製

実施例5と同様にして、第1シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面をエチルシリケートの加水分解重縮合物で被覆して第2シリカ被覆層を形成した後、エバポレーターで固形分濃度5重量%まで濃縮し、濃度15重量%のアンモニア水を加えてpH10とし、オートクレーブで180℃、2時間加熱処理し、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度20重量%のシリカ系微粒子 (P-6)の分散液を調製した。

透明被膜付基材 (A-6)、(B-6)の製造

実施例1のシリカ系微粒子 (P-1)の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-6)の分散液を用いた以外は実施例1の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1)の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-6)、(B-6)を得た。

【0044】〔実施例7〕

シリカ系微粒子 (P-7)の調製

実施例6で得たシリカ系微粒子 (P-6)の分散液を乾燥し、次いで800℃で2時間加熱処理してシリカ系微粒子 (P-7)を調製した。

透明被膜付基材 (A-7)、(B-7)の製造

シリカ系微粒子 (P-7) をエタノールに分散させて固形分濃度 20 重量% のシリカ系微粒子 (P-7) の分散液とし、これを実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-7)、(B-7) を得た。

【0045】〔実施例 8〕

シリカ系微粒子 (P-8) の調製

実施例 1 の工程 (a) において、 SiO_2 として 0.76 重量% の珪酸ナトリウム水溶液と、 Al_2O_3 として 1.25 重量% のアルミン酸ナトリウム水溶液とを使用した以外は実施例 2 と同様にして、第 1 シリカ被覆層および第 2 シリカ被覆層を形成した固形分濃度 20 重量% のシリカ系微粒子 (P-8) の分散液を調製した。この微粒子 (P-8) を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、多くの微粒子は図 1 (c) のように観察された。

透明被膜付基材 (A-8)、(B-8) の製造

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-8) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-8)、(B-8) を得た。

【0046】〔実施例 9〕

シリカ系微粒子 (P-9) の調製

平均粒径 5 nm、 SiO_2 濃度 20 重量% のシリカゾル 100 g と純水 1900 g の混合物を 80℃ に加温した。この反応母液の pH は 10.5 であり、同母液に SiO_2 として 0.96 重量% の珪酸ナトリウム水溶液 9000 g と SnO_2 として 1.04 重量% の錫酸カリウム水溶液 9000 g とを同時に添加した。その間、反応液の温度を 80℃ に保持した。反応液の pH は添加直後、12.5 に上昇し、その後、殆ど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度 20 重量% の $\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ 核粒子分散液を調製した。次いで実施例 1 と同様にして、第 1 シリカ被覆層を形成した後、脱 Sn 処理を行い、実施例 2 と同様にして第 2 シリカ被覆層の形成を行うことにより、シリカ系微粒子 (P-9) の分散液を調製した。この微粒子 (P-9) を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、多くの微粒子は図 1 (d) のように観察された。

透明被膜付基材 (A-9)、(B-9) の製造

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-9) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-9)、(B-9) を得た。

【0047】〔比較例 1〕

シリカ系微粒子 (P-10) の調製

実施例 1 の工程 (a) において、 SiO_2 として 1.5 重量% の珪酸ナトリウム水溶液と、 Al_2O_3 として 0.5 重量% のアルミン酸ナトリウム水溶液とを使用した以

外は実施例 3 と同様にして水熱処理を行い、固形分濃度 20 重量% のシリカ系微粒子 (P-10) の分散液を調製した。

透明被膜付基材 (A-10)、(B-10) の製造

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-10) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にして、透明被膜付基材 (A-10)、(B-10) を得た。

【0048】〔比較例 2〕

シリカ系微粒子 (P-11) の調製

平均粒径 5 nm、 SiO_2 濃度 20 重量% のシリカゾル 10 g と純水 190 g とを混合して反応母液を調製し、95℃ に加温した。この反応母液の pH は 10.5 であり、同母液に SiO_2 として 1.5 重量% の珪酸ナトリウム水溶液 24,900 g と、 Al_2O_3 として 0.5 重量% のアルミン酸ナトリウム水溶液 36,800 g とを同時に添加した。その間、反応液の温度を 95℃ に保持した。反応液の pH は、珪酸ナトリウムおよびアルミン酸ナトリウムの添加直後、12.5 に上昇し、その後、殆ど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度 20 重量% の $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 核粒子分散液を調製した。次いで、この核粒子分散液 500 g を採取し、純水 1,700 g を加えて 98℃ に加温し、この温度を保持しながら、珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られた珪酸液 (SiO_2 濃度 3.5 重量%) 3,000 g を添加して核粒子表面に第 1 シリカ被覆層を形成した。得られた核粒子分散液を、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度 13 重量% に調整したのち、核粒子分散液 500 g に純水 1,125 g を加え、さらに濃塩酸 (35.5%) を滴下して pH 1.0 とし、脱アルミニウム処理を行ったのち、pH 3 の塩酸水溶液 10 L と純水 5 L を加えながら限外濾過膜で溶解したアルミニウム塩を分離し、第 1 シリカ被覆層を形成した多孔質粒子分散液を調製した。上記第 1 シリカ被覆層を形成した多孔質粒子分散液 1500 g と、純水 500 g、エタノール 1,750 g および 28% アンモニア水 626 g との混合液を 35℃ に加温した後、エチルシリケート (SiO_2 28 重量%) 104 g を添加し、第 1 シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面にエチルシリケートの加水分解重縮合物で第 2 シリカ被覆層を形成した。次いで、エバポレーターで固形分濃度 5 重量% まで濃縮した後、濃度 15 重量% のアンモニア水を加えて pH 10 とし、オートクレーブで 180℃、2 時間加熱処理し、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度 20 重量% のシリカ系微粒子 (P-11) の分散液を調製した。

透明被膜付基材 (A-11)、(B-11) の製造

実施例 1 のシリカ系微粒子 (P-1) の分散液の代わりに、シリカ系微粒子 (P-11) の分散液を用いた以外は実施例 1 の透明被膜付基材 (A-1)、(B-1) の製造と同様にし

て、透明被膜付基材 (A-11)、(B-11) を得た。

【0049】〔比較例3〕

シリカ系微粒子 (P-12) の調製

平均粒径5nm、 SiO_2 濃度20重量%のシリカゾル100gと純水1900gとを混合して反応母液を調製し、95℃に加熱した。この反応母液のpHは10.5であり、同母液に SiO_2 として0.69重量%の珪酸ナトリウム水溶液9,000gと、 Al_2O_3 として1.92重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液9,000gとを同時に添加した。その間、反応液の温度を95℃に保持した。反応液のpHは、珪酸ナトリウムおよび

アルミン酸ナトリウムの添加直後、12.5に上昇し、その後、殆ど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度20重量%の $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 核粒子分散液を調製した。この核粒子分散液を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、シリカ系の球状微粒子の他にアルミナ系の棒状微粒子が混在し、かつ多くの粒子は互いに凝集していた。このため、第1シリカ被覆層の形成以後の工程は実施しなかった。

【0050】

【表1】

符号	核粒子種類	シリカ被覆層 モル比 (MO_x / SiO_2)	シリカ被覆層		外殻 厚 (nm)	シリカ系微粒子		
			第1層 厚 (nm)	第2層 厚 (nm)		モル比 (MO_x / SiO_2)	平均 粒子径 (nm)	屈折率
P-1	Al/Si	0.35	2	—	2	0.0021	30	1.31
P-2	Al/Si	0.35	2	8	10	0.0019	46	1.31
P-3	Al/Si	0.35	2	8	10	0.0019	46	1.32
P-4	Al/Si	0.35	2	8	10	0.0019	46	1.28
P-5	Al/Si	0.50	3	5	8	0.0017	47	1.28
P-6	Al/Si	0.50	3	5	8	0.0017	47	1.30
P-7	Al/Si	0.50	3	5	8	0.0017	47	1.25
P-8	Al/Si	0.75	4	5	9	0.0012	53	1.25
P-9	Sn/Si	0.35	2	8	10	0.0023	44	1.32
.....
P-10	Al/Si	0.171	1	2	3	0.00796	30	1.40
P-11	Al/Si	0.288	3	7	10	0.0022	96	1.33
P-12	Al/Si	1.20	—	—	—	—	—	—

【0051】

【表2】

透明被膜付基材 (有機樹脂マトリックス)					
符号	全光線 透過率	ヘイズ	反射率	被膜 屈折率	密着性
	(%)	(%)	(%)		
A-1	96.0	0.5	0.5	1.34	◎
A-2	95.9	0.6	0.6	1.35	○
A-3	95.8	0.6	0.7	1.35	○
A-4	96.0	0.7	0.4	1.30	○
A-5	96.1	0.7	0.4	1.31	◎
A-6	95.7	0.7	0.6	1.34	○
A-7	96.5	0.8	0.2	1.27	○
A-8	96.7	0.8	0.3	1.26	◎
A-9	95.2	0.8	0.7	1.36	◎
.....
A-10	94.3	1.8	1.0	1.43	○
A-11	93.7	2.5	0.5	1.37	○
A-12	—	—	—	—	—

【0052】

【表3】

透明被膜付基材 (シリコン樹脂マトリックス)

符号	全光線 透過率	ヘイズ	反射率	被膜 屈折率
	(%)	(%)	(%)	
B-1	96.4	0.2	0.5	1.32
B-2	96.2	0.4	0.5	1.32
B-3	96.2	0.4	0.6	1.34
B-4	96.5	0.5	0.3	1.27
B-5	96.7	0.3	0.3	1.29
B-6	96.0	0.3	0.4	1.32
B-7	97.0	0.7	0.3	1.24
B-8	97.1	0.4	0.2	1.24
B-9	96.2	0.4	0.7	1.35
.....
B-10	94.8	0.7	0.8	1.41
B-11	94.0	1.2	0.7	1.36
B-12	—	—	—	—

【0053】

【発明の効果】本発明によれば、非常に低屈折率のシリカ系微粒子を得ることができる。また、本発明の被膜付基材は、低屈折率で、樹脂等との密着性、強度、反射防止能等に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のシリカ系微粒子の断面図である。

【符号の説明】

10 外殻

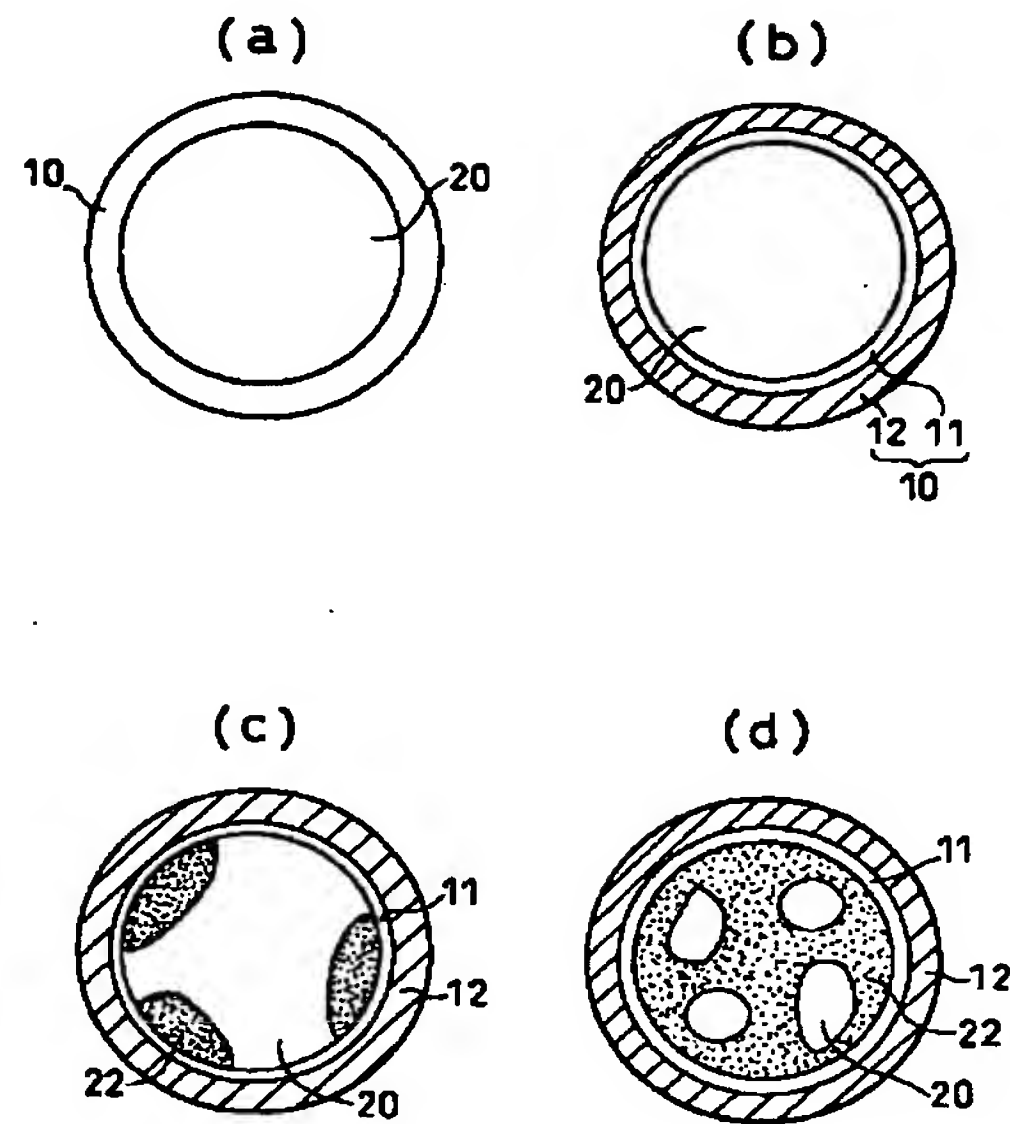
11 第1シリカ被覆層

12 第2シリカ被覆層

20 空洞

22 前駆体物質

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 俵迫 祐二
福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒
化成工業株式会社若松工場内
(72)発明者 小松 通郎
福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒
化成工業株式会社若松工場内

Fターム(参考) 4G072 AA25 BB05 BB16 DD08 GG01
GG03 HH21 HH28 JJ21 KK03
NN21 QQ09 RR19 SS02 SS12
TT02 UU04 UU07
4J037 AA18 CB23 CC28 DD05 DD06
EE03 EE11 EE16 EE25 EE43
EE46 FF02